DR. LEON MARCHLEWSKI
PROF. UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO.

PODRĘCZNIK
DO BADAŃ FIZJOLOGICZNO-CHEMICZNYCH

TOM I

METODY FIZYCZNE, OGÓLNOCHEMICZNE I ANALIZA MOCZU

WYDANIE DRUGIE UZUPEŁNIONE

W KRAKOWIE
NAKŁADEM POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI
SKŁADY GŁÓWNE W KSIĘGARNIACH GEBETHNERA I WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — LUBLIN — ŁODŹ — POZNAŃ — WILNO — ZAKOPANE
1924.

Osobne wydawnictwa
Polskiej Akademji Umiejętności.

Akty powstania Kościuszki, wyd. Askenazy Sz. i Dzwonkowski W. 2 tomy.	3·—
Birkenmajer L. A. Mikołaj Kopernik jako uczony, twórca i obywatel.	1·2
Brodzińskiego K. nieznane poezje, wyd. A. Łucki.	0·75
Bystroń J. St. Słowiańskie obrzędy rodzinne.	0·45
Bystroń J. St. Zwyczaje żniwiarskie w Polsce.	0·9
Daniłowskiego W. Notatki do Pamiętników, wyd. J. Czubek.	1·5
Daszyńska-Golińska Z. Uście Solne.	0·36
Dąbrowski J. Ostatnie lata Ludwika Wielkiego.	1·2
Dobrzyńska-Rybicka L. System etyczny Kołłątaja.	0·54
Domejki I. Pamiętniki, wyd. J. Tretiak.	1·2
Diarjusz Sejmu z r. 1830—31, 6 tomów, wyd. M. Rostworowski.	12·—
Franke J. N. Jan Brożek.	0·9
Fredro A. Intryga na prędce, wyd. H. Cepnik.	0.33
Gaertner H. O zadaniach stylistyki	0·42
Gawełek F. Bibljografja ludoznawstwa polskiego.	1·2
Gawrońskiego F. Pamiętnik r. 1830—31, wydał J. Czubek.	1·2
Grabowski T. Piotr Skarga.	1·8
Halecki O. Ostatnie lata Swidrygiełły.	0·9
Halecki O. Przyłączenie Podlasia.	0·75
Handel J. Problem rodzaju gramatycznego.	0·63
Handelsman M. Rezydenci Napoleońscy w Warszawie.	1·2
Instrukcje i depesze Rezydentów francuskich w Warszawie 1807, 2 tomy, wydał Handelsman M.	3·—
Kleczkowski A. Regestr budowy galeony.	1·2
Koczorowski S. P. Dante w Polsce. Bibljografja przekładów.	1·5
Kolbuszewski K. Postyllografja polska XVI i XVII w.	2·4
Kołodziejczyk E. Bibljografja słowianoznawstwa polskiego.	1·2
Konopczyński Wl. Geneza i ustanowienie Rady Nieustającej.	1·5
Korespondencja Lubeckiego, wyd. St. Smolka, 4 tomy.	6·—
Kotarbiński T. Utylitaryzm w etyce Milla i Spencera.	0·6
Kowalczyk J. O sposobach wyznaczenia biegu ciał niebieskich.	1·5
Kowalski G. Katalog inkunabułów bibljoteki Opactwa mogilskiego.	1·2
Kowalski J. De Plutarchi scriptorum iuvenilium colore rhetorico.	2·1
Łoś J. Pisownia polska.	0·8
Łoś J. Pisownia polska w przeszłości i obecnie.	0·6
Łukasiewicz J. Die logischen Grundlagen der Warscheinlichkeitsrechnung	0·3
Malinowskiego M. Księga wspomnień, wyd. J. Tretiak.	0·9
Materjały do dziejów Komisji Rządzącej z r. 1807, wyd. M. Rostworowski. Tom I.	2·4
Materjały do historji Towarzystwa Filomatów, 2 tomy	3·—

Dr LEON MARCHLEWSKI
PROF. UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO.

PODRĘCZNIK

DO BADAŃ FIZJOLOGICZNO-CHEMICZNYCH

TOM I

METODY FIZYCZNE, OGÓLNOCHEMICZNE I ANALIZA MOCZU

WYDANIE DRUGIE UZUPEŁNIONE

W KRAKOWIE
NAKŁADEM POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI
SKŁADY GŁÓWNE W KSIĘGARNIACH GEBETHNERA I WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — POZNAŃ — LUBLIN — ŁÓDŹ — WILNO — ZAKOPANE
1924.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

Radzie Naukowej

zespolonych Instytutów Naukowych Rolniczych
w Bydgoszczy i Puławach

dzieło to poświęcam z życzeniami wydatnej
pracy dla dobra nauki
i Rzeczypospolitej

Autor

Przedmowa do wydania I-szego.

W roku 1910 zapowiedziałem niniejszy podręcznik. Brak czasu uniemożliwił wcześniejsze jego wydanie. Tom, który w obecnym okresie wojennym zdołałem przygotować do druku, nie obejmuje też całokształtu metod badania zagadnień fizjologiczno-chemicznych; zdołałem uwzględnić na razie tylko niektóre metody fizyczne i szczegółowe badanie chemiczne moczu. Poszczególne działy traktowane być musiały z konieczności nierównomiernie. Niektóre, jak n. p. analiza organiczna i nieorganiczna jakościowa, ujęte są w formę elementarną, chemja natomiast moczu dość specjalnie. Kierowałem się myślą dania uczniom moim podręcznika możliwie uniwersalnego, któryby uzupełnił wykłady z katedry i zawierał wskazówki przy eksperymentowaniu w pracowni. Działy uwzględnione wyczerpująco przez inne podręczniki polskie, jak n. p. chemję analityczną ilościową, pominąłem, albo też traktowałem krótko, jak rozdział o analizie miareczkowej. Drzeworytów objaśniających tekst podręcznik zawiera mniej, niżbym tego sobie życzył; trudności obecnych czasów niechaj będą braku tego usprawiedliwieniem.

W wykonaniu korekty podręcznika pomocnym mi był dr. Jan Robel asystent Zakładu Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell., za co i na tem miejscu serdecznie mu dziękuję.

W Krakowie 3 kwietnia 1916.

Autor.

Przedmowa do wydania 2-giego.

Wydanie drugie nie różni się w układzie od pierwszego. Uzupełnieniu uległ przedewszystkiem rozdział o metodach fizycznych, w którym uwzględniono metodę wyznaczania współczynników ekstynkcji światła nadfiołkowego. Metoda ta, często używana w Zakładzie Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell., ma wielką przyszłość zwłaszcza do oznaczania drobnych ilości ciał w płynach fizjologicznych i patologicznych. W ogólnym rozdziale metod chemicznych uwzględniłem wykrywanie anjonów.

W analizie moczu dla celów klinicznych uwzględniłem nowe metody badań, ale tylko takie, które w naszym Zakładzie były kontrolowane.

Dr Jan Robel, adjunkt Zakładu Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell., ułatwił mi zadanie niezwykle, podejmując się współpracy w korekcie dzieła. Należy mu się gorące podziękowanie.

W Krakowie 27 listopada 1923.

Autor.

SPIS RZECZY.

Część ogólna.

ROZDZIAŁ I.

Metody fizyczne.

ROZDZIAŁ II.

Metody chemiczne.

Część szczegółowa.

ROZDZIAŁ I.

Chemiczne badanie moczu.

Organiczne składniki wolne od azotu.

ROZDZIAŁ II.

ROZDZIAŁ III.

CZĘŚĆ OGÓLNA.

ROZDZIAŁ I.

Metody fizyczne.

Fizyczne metody odgrywają w rozstrzyganiu zagadnień chemiczno-fizjologicznych i patologicznych coraz większą rolę. Wybitne to stanowisko zawdzięczają one znanej dokładności uzyskanych przez nie rezultatów i stosunkowo łatwemu wykonaniu, przy użyciu niewielkiej ilości materjału. W niniejszym tomie uwzględnimy tylko te metody fizyczne, które obok ogólnego znaczenia, mają zastosowanie w badaniach moczu.

I. Badania widmowe.

W badaniach ciał barwnych pierwszorzędne mają obecnie znaczenie widma absorbcyjne. Absorbcja światła jest własnością nawskróś konstytucyjną, zależną od układu atomów wewnątrz cząsteczki ciała złożonego. Ciała o budowie analogicznej absorbują w sposób analogiczny światło i o ile powodowana absorbcja jest dostatecznie złożona, może służyć do identyfikowania nietylko poszczególnych ugrupowań atomów, ale także indywiduów.

Przyrządy przeznaczone do badania rodzaju absorbcji noszą nazwę spektroskopów, spektrometrów i spektrografów, zależnie od tego, czy są przeznaczone tylko do przybliżonego oznaczenia położenia smug absorbcyjnych, czy też do więcej dokładnego. Spektrografy utrwalają stosunki absorbcyjne na drodze fotograficznej i są przeważnie używane w tych przypadkach, gdy chodzi o badanie widma nadfiołkowego. Badanie przestrzeni t. zw. podczerwonej, obiecujące z punktu widzenia teoretycznego, miało w interesującej nas tutaj dziedzinie tylko wyjątkowo zastosowanie.

Spektroskopy, w postaci nadanej im po raz pierwszy przez Kirchhoffa i Bunsena, urządzone są w sposób następujący.

Na mocnej podstawie z żelaza lanego umieszczono płytę, na której znajduje się pryzmat; do postumentu przyczepiono trzy rury cylindryczne, które mogą obracać się koło pionowej osi. Jedna z tych rur, t. zw. kolimator, posiada w jednym końcu pionowo zamykającą ją płytkę, w której znajduje się podłużna wąska szczelina, której szerokość może być zresztą zapomocą odpowiedniej śrubki regulowana. W drugim końcu znajduje się soczewka o ognisku równem długości rury. Promienie światła wpadającego

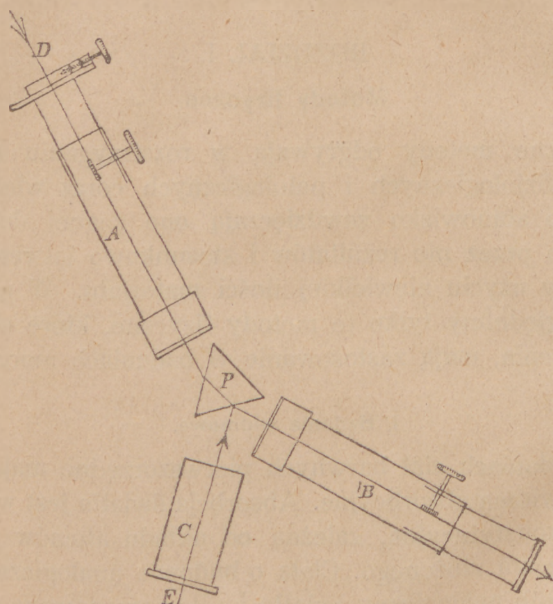


Fig. 1.

przez wąską szczelinę kolimatora otrzymują przez wspomnianą soczewkę kierunek równoległy. Druga rura jest achromatyczną lunetą, a trzecia zaopatrzona jest z przodu skalą liczbową ze szkła, a z tyłu soczewką. Bieg promieni w takim spektroskopie uwidacznia schemat następujący:

D oznacza otwór podłużny (szczelinę) w kolimatorze, *P* pryzmat, *B* lunetę. Pryzmat ustawia się zazwyczaj tak, aby żółte światło sodowe znajdowało się w minimum odchylenia. Lunetę reguluje się w ten sposób, aby daleki jakikolwiek przedmiot (n. p. wierzchołek kościoła) był dobrze przez nią widzialny. *C* oznacza rurę ze skalą *E*. Rurę tę ustawia się w ten sposób, aby promienie,

wpadające przez E, odbijały się w pryzmacie i wpadały do lunety. Obserwator zauważy wówczas ponad widmem użytego źródła światła skalę. Widmo wytworzone w tym aparacie składa się, jak wiadomo, z obrazów monochromatycznych otworu w kolimatorze ułożonych obok siebie, przyczem na skutek różnego załamania się światła różnej barwy w pryzmacie, powstaje w razie użycia białego źródła światła, różnokolorowa taśma, wysokości otworu w kolimatorze. Najmniej załamuje się światło czerwone a najsilniej fioletowe, lecz załamanie nie stoi w stosunku prostym do długości fali światła. Warunkiem czystości widma, t. j. możliwie dokładnego oddzielenia poszczególnych barw, jest przedewszystkiem równoległy kierunek światła wychodzącego z kolimatora, wąskość otworu w kolimatorze i dostateczna dyspersja pryzmatu. W badaniach widm absorbcyjnych zbyt wielkiej dyspersji nie

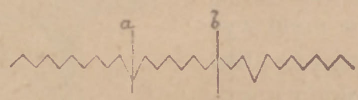


Fig. 2.

można jednak zalecać, gdyż prążki absorbcyjne występują wtedy mało wyraźnie. Najlepsze są w tych celach pryzmaty, których $n_{(D)} = 1{\cdot}6$. Z tego samego powodu do naszych celów mało się nadają spektroskopy z siatkami dyfrakcyjnemi.

Otwór w kolimatorze może być, jak powiedziano, regulowany. Szczególnie polecenia godne są przyrządy, umożliwiające zwężanie lub rozszerzanie otworu w sposób symetryczny.

Skala używana w dawnych aparatach była dowolną; obecnie niektóre firmy dostarczają skal fotograficznie przyrządzonych, odpowiadającym długościom fali. Najpraktyczniejsze są aparaty wyposażone dokładniejszym aparatem mierniczym, n. p. krzyżem w lunecie i śrubą mikrometryczną, a zwłaszcza zaopatrzone t. zw. okularem mikrometrycznym. W pierwszym przypadku położenie smug lub prążków absorbcyjnych określa się, przesuwając lunetę z krzyżem wzdłuż pierścienia zaopatrzonego w podziałkę astronomiczną lub jakąkolwiek dowolną, w drugim cały mechanizm mierniczy jest w okularze. Hilger w Londynie podaje następującą konstrukcję okularu mikrometrycznego, która znalazła powszechne zastosowanie. W polu widzenia okularu, na tle obserwowanego widma, występuje szereg ząbków w położeniu

poziomem, pionowo zaś do nich umieszczono dwie nitki, z których jedna jest nieruchoma *(a)*, druga zaś ruchoma *(b)*, dająca się przesuwać zapomocą dokładnej śruby mikrometrycznej. (Fig. 2).

Pełny obrót śruby powoduje przesunięcie linji ruchomej o jeden ząbek, ilość zatem ząbków pomiędzy obiema nitkami oznacza ilość obrotów uskutecznionych przy przesuwaniu nitki *b* względem *a* w kierunku prawym lub lewym. Na bębenku przyczepionym do śruby znajduje się także dokładna podziałka od 0—100, pozwalająca odczytywać części pełnego obrotu. Rysunek ryc. 3. przedstawia ten najnowszy okular mikrometryczny Hilgera.

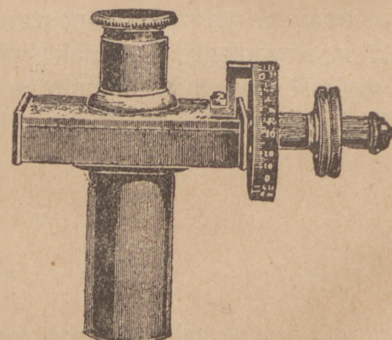


Fig. 3.

Sposób stosowania okularu uwidoczni najlepiej następujący opis kalibrowania spektroskopu. Po przekonaniu się, że kolimator i luneta są dobrze ustawione w myśl wyżej zrobionych uwag i że nitki jak również ząbki okularu występują ostro w polu widzenia okularu, ustawia się przedewszystkiem pryzmat w minimum odchylenia dla jakiegokolwiek monochromatycznego światła, n. p. sodowego. W tym celu przesuwamy lunetę wraz z okularem około pionowej osi spektroskopu tak długo, aż nieruchoma nitka okularu zleje się z linją żółtą sodową. Następnie obracamy płytkę, na której umieszczono pryzmat, w prawo i obserwujemu przez okular ruch linji sodowej. Przypuśćmy, iż zauważony ruch odbywa się w kierunku prawym; zauważymy przytem, że pomimo obracania pryzmatu w tę samą stronę linja żółta w pewnej chwili zacznie poruszać się w lewo. Ów punkt przejściowy, powrotny linji sodowej odpowiada minimum odchylenia pryzmatu dla linji sodowej. Teraz przesuwamy lunetę tak, aby nieruchoma nitka okularu mikrometrycznego zlała się z linją sodową i umocowujemy pryzmat zapomocą odpowiedniej śruby, aby w przyszłości nie zmieniał swego położenia. Równie dobrze jak prążek światła sodowego może być użyty każdy inny prążek, n. p. linja żółta światła helowego, dostarczonego przez rurkę Geisslerowską tym

gazem wypełnioną i doprowadzoną do świecenia przez działanie prądu zmiennego o wielkiem napięciu. W widmie światła helowego występuje znaczniejsza ilość różnokolorowych prążków, rozłożonych dość równomiernie, prążki te przeto nadają się bardzo dobrze do skalibrowania spektroskopu. Po ustawieniu nieruchomej nitki okularu na linji żółtej helowej, mierzymy oddalenie tej linji od najbliższej innej linji helowej, czerwonej, następnie tej ostatniej od jeszcze mniej załamanej innej linji helowej. To samo czynimy w przypadku innych linij helowych, a wiedząc jakim długościom fali każda z takich linij odpowiada, możemy przygotować wykres, charakteryzujący zależność dyspersji użytego pryzmatu od długości fal światła, t. zw. krzywą dyspersyjną danego pryzmatu. Dla jednego z pryzmatów otrzymano n. p. następujące wyniki:

Oddalenie	He_1	od	He_2	$= 1 + {}^{15}/_{100}$
„	He_2	„	He_3	$= 3 + {}^{29}/_{100}$
„	He_3	„	Tl	$= 4 - {}^{35}/_{100}$
„	He_4	„	Tl	$= 2 + {}^{42}/_{100}$
„	He_4	„	He_5	$= 1 - {}^{5}/_{100}$
„	He_5	„	He_6	$= 2 + {}^{17}/_{100}$
„	He_6	„	He_7	$= 3 + {}^{6}/_{100}$

Ponieważ oddalenie prążka He_3 od H_4 jest dość znaczne, korzystnie jest wziąć do pomocy jeszcze światło talowe o długości fali $\lambda = 534{\cdot}8\ \mu\mu$. Następujące długości fali charakteryzują poszczególne linje helowe:

$He_1 = 705{\cdot}6\ \mu\mu$	$He_5 = 492{\cdot}2\ \mu\mu$
$He_2 = 667{\cdot}7$ „	$He_6 = 471{\cdot}3$ „
$He_3 = 587{\cdot}5$ „	$He_7 = 447{\cdot}2$ „
$He_4 = 501{\cdot}6$ „	

Wyznaczenie położenia smugi absorbcyjnej nie robi już teraz trudności. Pomiędzy otworem kolimatora a źródłem światła ustawiamy t. zw. naczynko absorpcyjne o dwu równoległych ściankach, do którego wlewamy badany zabarwiony płyn. W widmie ciągłem światła białego powstanie jedna lub kilka smug absorbcyjnych. Jednocześnie przez pryzmat pomocniczy, znajdujący się przed otworem kolimatora, puszczamy do przyrządu światło helowe, na skutek czego ponad badanem widmem absorbcyjnem otrzymamy widmo emisyjne helu. Przesuwamy teraz lunetę tak, aby nieru-

choma nitka okularu zlała się z linją helową możliwie blisko jednej z krawędzi (n. p. prawej) smugi absorbcyjnej położoną, a ruchomą nitkę okularu przesuwamy zapomocą śruby mikrometrycznej tak, aby zlała się dokładnie z krawędzią smugi absorbcyjnej. W ten sposób oznaczamy w wartościach śruby mikrometrycznej oddalenie krawędzi (prawej) prążka absorbcyjnego od wybranej linji helowej, a z pomocą krzywej dyspersyjnej położenie jej w długościach fali światła. Podobnie postępujemy wyznaczając położenie drugiej krawędzi, jak również położenie wszystkich innych smug absorbcyjnych.

Dla charakterystyki danej substancji jest rzeczą korzystną badać widmo jej roztworów w różnych stężeniach, albo też jednego

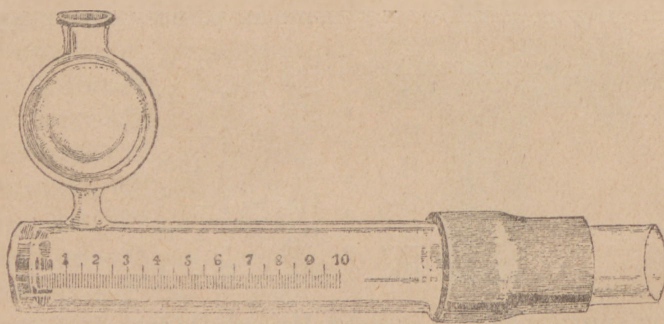


Fig. 4.

roztworu w różnych gruhościach warstwy. Do tego celu nadają się najlepiej naczynka absorbcyjne podane przez Baly'ego, których konstrukcję wyjaśni na pierwszy rzut oka załączony rysunek (fig. 4).

Podobne naczynko, lecz ułatwiające precyzyjniejsze ustawienie grubości warstw, podał Marchlewski (sprowadzić można od Fuessa w Steglitz koło Berlina).

Różne są sposoby uwidaczniania uzyskanych pomiarów. Jako przykład przytaczamy pomiary smug absorbcyjnych spostrzeżonych w widmie neochlorofilanu (tabl. str. 7.).

Oprócz smug wyraźnych najczęściej zauważyć można t. zw. absorbcję końcową, którą bada się dalej w znaczniejszych rozcieńczeniach zapomocą spektrografów kwarcowych, o czem niżej. Usługę oddają też bliższe opisy zauważonych smug, stosunkowe ch natężenie i t. d. Najczęściej podaje się stosunkowe natężeniei

Rozpuszczalnik: chloroform; koncentracja: 0·0004 g w 1 cm^3

Grubość warstwy	1·5 mm	3 mm	5 mm	7 mm	9 mm	11 mm
Smuga I.	676 5—660·2	680·5—656·0	685·2—654·0	687·7—650·5	690·0—647·4	692·0—641·8
» II.	613·4—600·3	615 0—600·7	616 4—599·8	617·7—599·4	620·8—598·6	621·4—595·5
» III.	—	—	567·7—558·2	568·1—558·2	570·2—556 2	571·2—555·6
» IV.	541 2—532·7	541 5—533 0	543 1—532·7	543·7—531·6	545·0—531·6	545·7—529 8
» V.	513·0—499 2	513·8—497·7	514 5—496·5	514 7—496·2	15·9—494·8	517·3—493·9

poszczególnych smug. W powyższym n. p. przypadku mamy I > V > IV > II > III, co oznacza, że z zauważonych smug neochlorofilanu w roztworze chloroformowym najciemniejszą jest smuga pierwsza w czerwieni, a najsłabszą trzecia w zieleni.

Spektrometry mniej się nadają do badania widm absorbcyjnych. Posługiwanie się nimi jest mozolniejsze i choć dają naogół dokładniejsze wyniki, to jednak wobec zwykle niezbyt ostrego ograniczenia smug absorbcyjnych uzyskana większa dokładność jest iluzoryczną. Zasada spektrometrów jest następująca: gdy pewna linja emisyjna nastawiona jest na minimum odchylenia, to odczytując na podziałce spektrometru kąt odchylenia D promienia świetlnego i znając rozwartość g pryzmatu można wyliczyć spółczynnik załamania n danego gatunku światła według wzoru:

$$n = \frac{\sin \frac{g+D}{2}}{\sin \frac{g}{2}}$$

a następnie z wzoru dyspersyjnego podanego przez Cauchy'ego

$$n = a + \frac{B}{\lambda^2}$$

obliczyć długość fali λ linji emisyjnej. Wartość a i B danego pryzmatu oznacza się raz na zawsze, mierząc spółczynnik załamania n dla dwu promieni o znanej długości fali. Ważniejsze są dla naszych celów spektrografy. Zapomocą tych przyrządów bada się widma drogą fotograficzną. Rozróżniają przy tem spektrografy dla mniej załamanej części widma i dla silniej załamanej części. Pierwsze posiadają soczewki w kolimatorze i w kamerze achromatyczne i pryzmat szklanny. Jeden z takich przyrządów, niestety kosztownych, przedstawia fig. 5. (str. 8.).

Ustawienie przyrządu wymaga staranności i uskutecznia się jak następuje. Przedewszystkiem trzeba baczyć na to, aby łuk mosiężny *A* ustawiony był dokładnie poziomo. Następnie usuwa się rurę z kamerą na bok, oświetla otwór w kolimatorze i ustawia naprzeciw soczewki kolimatora zwykłą lunetę nastawioną na nieskończoność. Soczewkę kolimatora przesuwa się następnie zapomocą śruby w prawo lub w lewo tak długo, dopóki otwór w kolimatorze nie okaże się w postaci bardzo ostrej świecącej linji. Położenie to soczewki można zaznaczyć na podziałce umieszczonej pod kolimatorem. Następnie ustawia się na stoliku spektrografu pryzmat i puszcza przez kolimator światło monochromatyczne n.p. sodowe i ustawia, posługując się lunetą, pryzmat na minimum odchylenia tego rodzaju światła. Wreszcie usuwa się lunetę, a ustawia w pozycji rurę z kamerą; do kamery wkładamy matową szybę szklanną i obserwujemy na niej odbicie jakiegokolwiek widma emisyjnego, bogatego w linje, n. p. widma helowego. Pod kamerą znajduje się śruba, zapomocą której można przesuwać jej soczewkę i tym sposobem umożliwić ostre ustawienie odbicia linji na szkle matowem, które korzystnie jest obserwować szkłem powiększa-

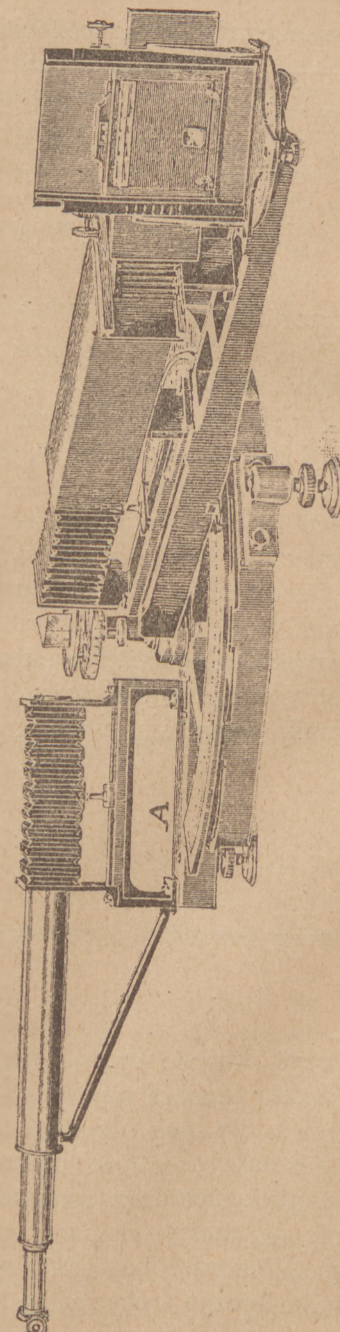


Fig. 5.

jącem. Wszystkie linje powinny wystąpić ostro. Pomimo achromatyczności soczewek zazwyczaj nie będzie to miało miejsca, gdy płytka znajdzie się w położeniu prostopadłem do osi kamery; należy wówczas nachylić nieco kamerę zapomocą odpowiedniego mechanizmu aparatu. Kąt owego nachylenia oznacza się zresztą najpewniej zapomocą kilku zdjęć fotograficznych danego widma. Zwykłych płyt fotograficznych nie można przy tem stosować; trzeba użyć płyt możliwie równomiernie wrażliwych na wszelkie barwy widma, t. j. t. zw. płyt sensybilizowanych. Bezwzględnie dobrych tego rodzaju płyt dotychczas nie posiadamy; wszystkie wykazują pewne minima wrażliwości, które wpływają ujemnie na rzetelność uzyskanego zdjęcia fotograficznego. Najlepsze płyty ortochromatyczne produkuje obecnie firma Wainwright i Wratten w Londynie pod nazwą płyt panchromatycznych *B*. Źródło białego światła musi być dostatecznie silne, n. p. lampa Nernsta 60-świecowa; w celu otrzymania zupełnie jednolitego obrazu należy odciąć zwój ogrzewający wewnętrzny pręcik świecący, a lampę doprowadzać do świecenia przez ogrzewanie palnikiem Bunsenowskim. Naświetlenie płyty uskutecznia się przez 5 minut. Kasetka kamery jest tak urządzona, że umożliwia zdjęcie kilku widm na tej samej płycie. Obok widm absorbcyjnych należy dla orjentacji odfotografować także widmo jakiekolwiek emisyjne. Dla przykładu zaprodukujemy widmo neochlorofilanu [1]) rozpuszczonego w chloroformie, którego pomiary podaliśmy powyżej (por. fig. 6 tabl. I.). Pomiary smug można uskutecznić także na płycie, o ile jednak chodzi o widmo mniej załamane, a więc dla oka widzialne, rzadko ten proceder bywa stosowany. Natomiast przy badaniu widma t. zw. nadfiołkowego trzeba się uciekać do tej metody, jak zobaczymy niżej.

Pragnąc badać zapomocą spektrografu widmo nadfiołkowe, to jest oznaczyć jakie krótkie fale światła, dla oka niewidzialne, są przez daną substancję absorbowane, trzeba uwzględnić, że szkło ma zdolność absorbowania krótkich fal światła. W spektrografie zatem trzeba wykluczyć stosowanie szkła w soczewkach i w pryzmacie. Najlepszym materjałem, lecz bardzo kosztownym, z którego należałoby robić do tego celu soczewki i pryzmat,

---

[1]) Marchlewski i Jacobson, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie. 1912, 28, 104.

jest fluoryt. Nader drogi ten materjał zastępuje się jednak przeważnie tańszym kwarcem. W spektrografach kwarcowych można robić zdjęcia aż do $\lambda = 180{\cdot}00$ $\mu\mu$.

Ustawienie spektrografu kwarcowego przedstawia znaczne trudności i jest dość mozolne. W przypadku wyżej przedstawionego przyrządu postępujemy jak następuje. Jako źródło światła stosujemy najlepiej łuk elektryczny, wytworzony pomiędzy prętami z czystej miedzi lub żelaza, albo też lampę rtęciowo-kwarcową Heraeusa. Wytworzenie łuku uskutecznia się łatwo, stosując prąd o 220 woltach i około 4 amperach. Wadą tego światła jest, że tylko w krótkim przeciągu czasu zachowuje równomierne natężenie. Swiatłem tem oświetla się otwór kolimatora i ustawia soczewkę kolimatora, stosując lunetę jak wyżej opisano. Następnie ustawia się na stoliku spektrografu pryzmat kwarcowy, złożony z dwu części, z których jedna przyrządzona jest z kwarcu lewoskrętnego, a druga z prawoskrętnego i przesuwa ramię z kamerą w taką pozycję, aby widmo światła nadfiołkowego znalazło się mniej więcej pośrodku płyty fotograficznej, przyczem kasetka ma stać prostopadle do rury, do której przyczepiona jest kasetka. Przy takiem tymczasowem ustawieniu aparatu robimy szereg zdjęć, posługując się zwykłą płytą fotograficzną dla zdjęć migawkowych, n. p. t. zw. „London Plate“ wyżej wspomnianej firmy angielskiej, skracając po każdem zdjęciu odstęp płyty fotograficznej od soczewki kamery. Podobnie też robimy zdjęcia na innej płycie, powiększając ten odstęp. Po wywołaniu i utrwaleniu płyt przekonamy się łatwo, któremu położeniu płyty fotograficznej odpowiadają najostrzejsze zdjęcia linij emisyjnych, znajdujących się mniej więcej w pośrodku płyty. Linje położone po obu bokach płyty będą w każdym razie mniej ostre. Ustawiamy przyrząd odpowiednio do wspomnianego wyniku przeglądu płyt i robimy ponowny szereg zdjęć, stopniowo pochylając kasetkę z płytą tak, aby kąt wytworzony przez kasetkę i oś rury kamery stawał się coraz mniejszym. Po wywołaniu płyty wyszukamy z łatwością to położenie kasetki, które odpowiada najostrzemu wystąpieniu wszystkich linij emisyjnych.

Jeżeli nie chodzi o światło o bardzo krótkiej fali, wówczas można posługiwać się jeszcze z dobrym skutkiem światłem lampy Nernsta (do około 340 $\mu\mu$). Widmo absorb-

cyjne neochlorofilanu [1]) zaprodukowane na fig. 7. tabl. I. otrzymano n. p. w sposób następujący. Pomiędzy lampą Nernsta i kolimatorem spektrografu ustawiono naczynko absorbcyjne Baly'ego, którego okienka zrobiono z płytek kwarcowych. Do naczynka wlano roztwór chloroformowy neochlorofilanu zawierający w 1 cm^3 0·00004 gr.

Do kasetki kamery włożono płytę fotograficzną i zrobiono 6 zdjęć dla warstw 2, 4, 6, 8, 10, 12 mm. Wreszcie usunięto

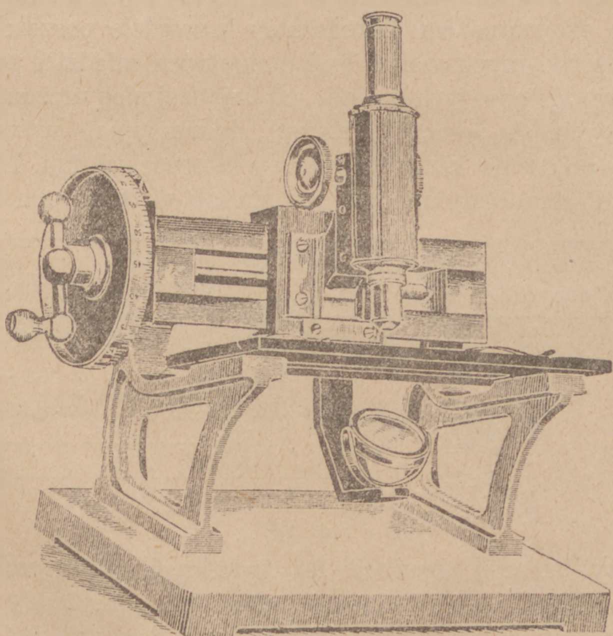


Fig. 6.

lampę i naczynko absorpcyjne, a zamiast lampy umieszczono przyrząd z łukiem miedzi. Po wytworzeniu łuku przez puszczenie prądu elektrycznego zrobiono na tej samej płycie zdjęcie światła miedziowego. Na płycie zatem mamy oprócz 6 zdjęć różnych grubości warstw roztworu neochlorofilanu, zdjęcie linij emisyjnych, których długość fali jest nam dokładnie znana. Pragnąc wyrazić położenie smug absorbcyjnych neochlorofilanu w tej

[1]) Marchlewski i Jacobson, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie. l. c.

części widma w długościach fali, posługujemy się aparatem pomocniczym t. zw. komparatorem (fig. 6).

Płytkę fotograficzną umieszczamy na stoliku przyrządu i zapomocą mikroskopu i śruby mikrometrycznej, pozwalającej mierzyć długości z dokładnością $\frac{1}{1000}$ mm, mierzymy odstępy najważniejszych 20 linij miedziowych, które dla wygody zaznaczamy na płytce znakami. Z pomocą tych wartości i długości fal podanych n. p. w atlasie widm emisyjnych Hagenbacha i Konena[1]) wykreślamy krzywą dyspersyjną. Wreszcie posługując się ostrym nożem, zaznaczamy krawędzie poszczególnych smug absorbcyjnych wśród linij emisyjnych miedzi i ponownie mierzymy odstępy tych znaków od najbliżej nich ułożonych linij miedziowych. Z pomocą krzywej dyspersyjnej wyznaczamy wreszcie położenie krawędzi smug w długościach fali. Dla smug neochlorofilanu otrzymano w ten sposób wartości następujące:

Grubość warstwy w mm	Smuga III.	Smuga II.	Smuga I.
2	—	λ 394·0—403·0	λ 409·6—421·3
4	λ 366·4—381·3	λ 391·0—404·1	λ 408·4—424·0
6	λ 365·0—382·7	λ 388·8—405·0	λ 407·4—426·5
8	λ 364·0—383·8	λ 387·2 —	— 428·8
10	λ 361·5 —	—	— 430·5
12	λ 357·4 —	—	— 432·5

Przy badaniu absorbcji fal świetlnych krótszych aniżeli 340 $\mu\mu$ należy posługiwać się światłem łuku pomiędzy elektrodami z żelaza, jak to zaproponował Hartley, albo też elektrodami Jonesa[2]), pomiędzy któremi puszcza się iskry elektryczne o wielkiem napięciu. Metoda Hartleya polega na tem, że zapomocą łuku „żelaznego“ prześwietla się różne grubości badanego roztworu, a ponieważ widmo tego światła składa się z niezmiernie licznych linij emisyjnych, których długości fali są znane, więc brak pewnych linij lub grup linij w zdjęciu fotograficznem oznacza smugi absorbcyjne badanego ciała. Położenie ich można zatem też bezpośrednio wyrazić w długościach fali.

[1]) Jena 1905.

[2]) Elektrody te składają się z węgli retortowych, napojonych solami uranowemi i molibdenowemi.

Oprócz spektrografów, które umożliwiają zdjęcie na jednej płycie tylko pewnych części całego widma, w handlu znajdują się obecnie też takie, które mogą służyć do odfotografowania na jednej płycie obszaru widma od $\lambda = 700\ \mu\mu$ do $\lambda = 200\ \mu\mu$. Są to przyrządy bardzo praktyczne (str. 13. fig. 7.), aczkolwiek nie tak dokładne, jak wyżej opisany. Orjentację co do położenia smugi na płycie umożliwia skala długości fal, którą odfotografuje się na tej samej płycie. Zresztą konstrukcja tego aparatu jest analogiczna do poprzednio opisanego.

Spektrofotometrja i kolorymetrja.

Według prawa Beera, które stanowi podstawę t. zw. ilościowej kolorymetrji, absorpcja światła danego roztworu nie

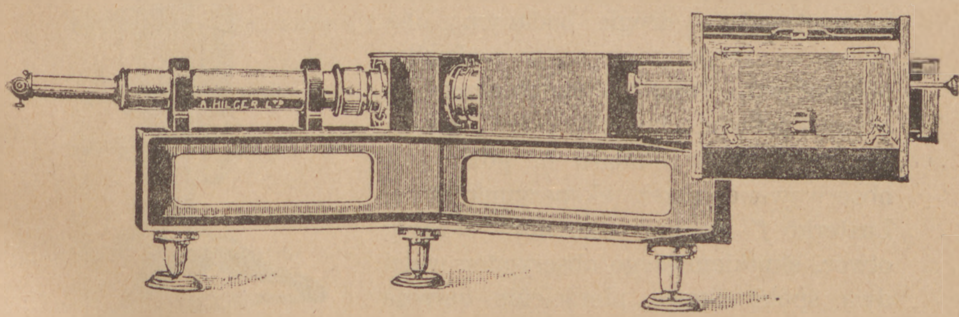


Fig. 7.

zależy od jego koncentracji, a tylko absolutnej ilości rozpuszczonego ciała. Jeżeli n. p. w wysokim cylindrze szklannym rozpuścimy pewną ilość ciała badanego w 10 cm^3 wody i zmierzymy gatunek i natężenie powodowanej absorbcji światła, a następnie dodamy więcej wody i dla w ten sposób powiększonej warstwy płynu ponownie zmierzymy absorbcję, to się przekonamy, że absorbcje w obu przypadkach będą jednakowe, o ile użyta substancja nie ulega chemicznej zmianie w miarę zmiejszenia się koncentracji. Przy porównywaniu dwu roztworów tego samego ciała, w tych samych rozpuszczalnikach, wynika z zasady Beera, że w razie jednakowego natężenia światła przenikającego płyny, koncentracje stoją w stosunku odwrotnym do długości warstw prześwietlonych. Posługując się tym wynikiem, można przez porównanie kolorymetryczne płynu o nieznanej koncentracji (c) z płynem

o znanej koncentracji (c_1), oznaczyć pierwszą, gdyż w razie jednakowego natężenia światła przenikającego dwa płyny mamy:

$$c : c_1 = h_1 : h,$$

gdzie h oznacza wysokość warstwy badanego płynu, a h_1 płynu o koncentracji znanej; wartości h i h_1 można zmierzyć eksperymentalnie, posługując się odpowiedniemi przyrządami zwanemi kolorymetrami, wobec czego c staje się znaną. Do lepszych kolorymetrów zaliczamy podany przez Donana (fig. 8.).

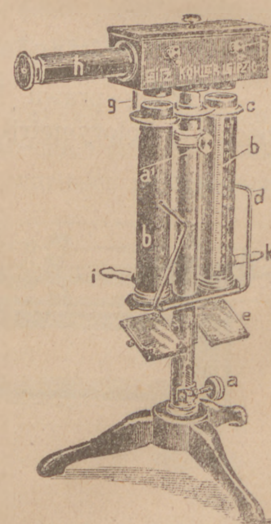


Fig. 8.

Światło białe (n. p. lampy Auera) pada na zwierciadło, od którego się odbija i przechodzi przez naczynka a' i b'. Pierwsze napełnia się płynem o znanej koncentracji, a drugie badanym; oba naczynka zaopatrzone są w podziałkę milimetrową. Światło przenika przez oba płyny i uderza o lusterko f i f', odbija się w kierunku okularu h, gdzie jest obserwowane przez eksperymentatora. Lusterko f' ma pośrodku mały okrągły otwór, skutkiem czego obserwator widzi dwa spółśrodkowe pierścienie barwne różnego natężenia. Pragnąc zrównać natężenie obu widzialnych pierścieni, należy zmienić warstwę prześwietloną jednego z naczyniek, co się uskutecznia przez wypuszczenie płynu przez dodane u spodu kurki k i i.

Metoda kolorymetryczna może dać względnie dokładne wyniki tylko wówczas, gdy badany roztwór zawiera tylko jeden barwnik, gdy odcień jego jest dokładnie taki sam, jak płynu porównywanego.

Znacznie dokładniej niż zwykła kolorymetrja, pracuje t. zw. spektrofotometrja, która wyznacza koncentrację badanego płynu na zasadzie pomiaru straty natężenia światła prześwieconego płynu i to światła monochromatycznego. Według prawa Lamberta, ważnego według Beera także dla roztworów, natężenie światła przenikającego różne warstwy tego samego ciała maleje w proporcji geometrycznej, gdy grubości warstwy rosną

w stosunku arytmetycznym. Jeżeli światło o natężeniu I, przenikając przez warstwę ciała, maleje do $\frac{I}{n}$, to przechodząc przez taką samą warstwę znów zmniejszy się razy $\frac{1}{n}$, a po przejściu przez m warstw natężenie wyniesie tylko jeszcze $I' = \frac{I}{n^m}$. Z tego wynika, że odwrotność grubości warstwy może służyć za miarę absorbcji światła danego ciała. Pragnąc zaś otrzymać możność porównywania różnych efektów absorbcyjnych Bunsen i Roscoe zaproponowali obrać jako jednostkę odwrotność grubości warstwy płynu, która powoduje zmniejszenie natężenia światła padającego na roztwór do $\frac{1}{10}$ wartości pierwotnej. Jednostkę tę nazwano spółczynnikiem ekstynkcji E. Grubość zatem warstwy $= \frac{1}{E}$.

W równaniu wyżej podanem $I' = \frac{I}{n^m}$, I może oznaczać jednostkę natężenia światła, otrzymamy zatem:

$$I' = \frac{1}{n^m},$$

czyli logarytmując

$$\lg n = -\frac{\lg I'}{m}.$$

A ponieważ według powyższego $m = \frac{1}{E}$, a $I' = \frac{1}{10}$, więc mamy $\lg n = E$

$$\text{i } E = -\frac{\lg I'}{m}.$$

Jeżeli wreszcie stale będziemy wykonywać pomiary z warstwami o grubości 1 n. p. 1 cm, wówczas

$$E = -\lg I',$$

czyli spółczynnik ekstynkcji równa się ujemnemu logarytmowi natężenia światła po dokonanej absorbcji.

Grubość warstwy roztworu, wymagana do zmniejszenia pierwotnego natężenia światła do wartości $\frac{1}{10}$, jest według powyższych wywodów tem mniejszą, im więcej stężonym jest roztwór, a ponieważ odwrotność tej grubości nazwaliśmy spół-

czynnikiem ekstynkcji, więc spółczynnik ten będzie tem większy, im większą jest koncentracja; koncentracja i spółczynnik ekstynkcji stoją innemi słowy w stosunku prostym. Dla danego ciała badanego w różnych stężeniach mamy zatem

$$c : E = c^1 : E^1,$$

albo

$$\frac{c}{E} = A \text{ (const)}$$

t. j. stosunek koncentracji do spółczynnika ekstynkcji jest wartością stałą, zwaną przez Vierordta stosunkiem absorbcyjnym.

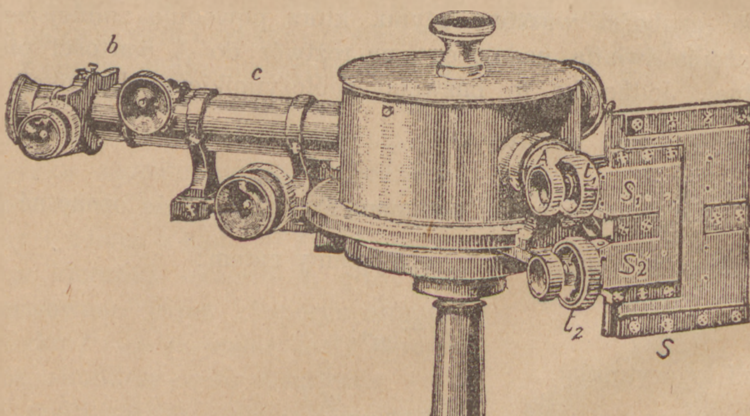


Fig. 9.

Jeżeli A jest znane, wówczas c^1 może być wyliczone na zasadzie eksperymentalnego wyznaczenia E,

$$\text{gdyż } c^1 = AE,$$

ponieważ zaś $E = -\lg I'$, więc ilościowa spektrofotometrja polega na wyznaczeniu I'. Do tego celu służyć mogą różne przyrządy, które różnią się co do sposobów wyznaczenia zmniejszenia natężenia światła, lecz wszystkie są jednocześnie aparatami spektralnemi, co umożliwia oznaczenia absorbcji światła o różnej długości fali.

Aparat Vierordta.

Aparat Vierordta mało się różni od zwykłego aparatu spektralnego. Zamiast zwykłej szczeliny kolimatorowej, zaopatrzony jest w szczelinę podwójną (fig. 9). Obie szczeliny S_1 i S_2

umieszczone na kolimatorze A, mogą być niezależnie jedna od drugiej zwężane lub rozszerzane w sposób symetryczny zapomocą śrub mikrometrycznych t_1 i t_2 o skoku 0·2 mm, zaopatrzonych dokładną podziałką. Przed szczeliną umieszcza się naczynko szklanne ze ściankami równoległemi oddalonemi od siebie o 11 mm. W naczynku znajduje się pryzmacik szklanny (t. zw. ciałko Schulza fig. 10 a) grubości 10 mm, którego górna płaszczyzna jest dokładnie szlifowana. Naczynko umieszcza się przed szczeliną kolimatora w ten sposób, aby górna płaszczyzna ciałka Schulza znalazła się w tej samej linji poziomej, co linja dzieląca obie części szczeliny. Następnie wypełnia się naczynko absorbcyjne badanym roztworem i oświetla zapomocą odpowiedniej lampy. Światło padające na górną szczelinę aparatu osłabione jest oczywiście przez absorbcję więcej, aniżeli padające na dolną, gdyż przechodzi przez warstwę płynu o 1 cm grubszą. Porównywa się następnie natężenie światła górnego i dolnego widma w odcinkach dla każdej substancji odpowiednio dobranych. Odcinki takie uzyskuje się, nasuwając po odpowiedniem ustawieniu lunety zasuwę b, w której znajduje się otwór, którego szerokość może być regulowana. Położenie średnicy otworu zasuwy można wyrazić w długościach fal światła. Jeżeli obie szczeliny początkowo są jednakowo szerokie, gdy n. p. śruby mikrometryczne t_1 i t_2 wskazują 100, wówczas górne widmo będzie ciemniejsze niż dolne; zakręcając dolną śrubę zwęża się dolną szczelinę, a tem samem ściemnia dolne widmo. Gdy natężenie górnego i dolnego widma będzie jednakowe, odczytuje się stan mikrometrycznej dolnej śruby i otrzymuje w procentach pierwotnego natężenia światła I_0 natężenie pozostałe po absorbcji I, czyli stosunek $\frac{I}{I_0}$ otrzymujemy w postaci ułamka dziesiętnego.



Fig. 10.

Ponieważ $E = -\log \frac{I}{I_0}$, więc należy odszukać mantysę logarytmu owego ułamka dziesiętnego, a po odjęciu jej od charakterystyki otrzymamy E.

Aparat Vierordta mało jest obecnie w użyciu, dokładniejsze wyniki daje aparat niżej opisany.

Aparat Königa-Martensa.

Obecnie jest powszechnie w użyciu spektrofotometr Königa-Martensa (fig. 11.), który daje szczególnie dokładne

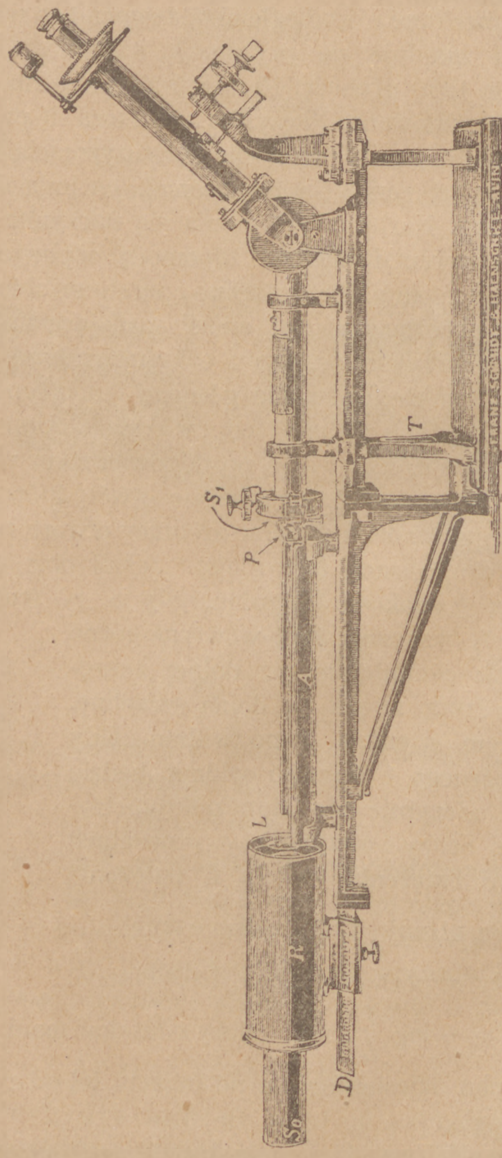


Fig. 11.

rezultaty. Pryzmat ułożony jest w ten sposób, że krawędź jego znajduje się w położeniu poziomem; luneta skutkiem tego ma

położenie skośne; zapomocą odpowiedniej śruby można ją nastawiać na różne części widma.

Optyczne urządzenie aparatu uwidaczniają następujące dwa schematy [1]).

Promienie źródła światła przechodzą przez otwór S_1, padają na soczewkę O_1, która wysyła je równolegle w kierunku pryzmatu P i tam ulegają odchyleniu w stosunku do długości fali promieni; w dalszym ciągu przenikają soczewkę O_2 i dają obraz otworu kolimatora w miejscu S_2. Oko zaobserwuje w S_2 jednobarwny obraz otworu kolimatora w postaci wąskiego paska. Pryzmaty p_1 i p_2 ze szkła potasowego mają za zadanie niszczenie refleksów świetlnych. Ryc. 13 przedstawia rzut poziomego przecięcia aparatu. Otwór w kolimatorze S_1 podzielony jest za pomocą listew na dwie części *a* i *b*, przez które wnikają oba promienie świetlne I i II, które mają ulegać porównaniu. Przyjmijmy naprzód, że z aparatu usunięto pryzmat Wol-

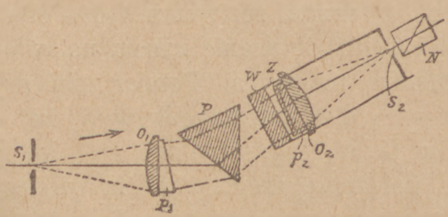


Fig. 12.

lastona *W* i pryzmat bliźniaczy *Z*, wówczas powstałyby dwa obrazy otworów *a* i *b* w położeniu *b* i *A*, jak to pokazuje odcinek *C*

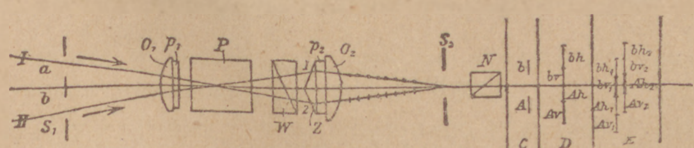


Fig. 13.

w fig. 13. Jeżeli teraz wyobrazimy sobie efekt działania pryzmatu Wollastona, zrobionego z dwu połączonych kitem

[1]) Według opisu Martensa i Grünbauma Drudego Ann. 12. 984 (1903).

pryzmatów ze spatu wapiennego, wówczas na skutek podwójnego załamania powstaną dwa obrazy b_h i A_h (porównaj odcinek D fig. 13.) z poziomym kierunkiem drgań światła i dwa obrazy b_v i A_v z pionowym kierunkiem drgań światła. Po wprowadzeniu pryzmatu bliźniaczego Z otrzymamy następujący stan rzeczy: część górna I da szereg obrazów b_{h1}, b_{v1}, A_{h1} i A_{v1}, a część dolna II obrazy b_{h2}, b_{v2}, A_{h2} i A_{v2}. Tylko światło środkowych obrazów b_{v1} i A_{h2} przenika otwór okularu. Oko obserwatora umieszczone przed okularem widzi zatem światło drgające pionowo pola I-go, oświetlone przez otwór b, a równolegle pola II-go przez otwór a. Porównanie natężenia obu świateł uskutecznia się nikolem N, który daje się obracać dookoła osi; obroty zaś odczytuje się na podziałce tarczy, w razie potrzeby z boku oświetlanej. Aparat oprócz tego jest wyposażony w rurki absorbcyjne i aparat oświetlający R (fig. 11). Obserwację wykonywa się jak następuje. Na drodze promieni I i II umieszcza się dwie rurki absorbcyjne, z których jedna wypełniona jest rozpuszczalnikiem, a druga roztworem, oświetla odpowiednio silnem światłem i przez obracanie nikolu ustawia oba pola widzenia na jednakowe natężenia. Pomiar robi się dwukrotnie, naprzód roztwór w I, a rozpuszczalnik w II, kąt odczytany α_1, potem roztwór w II, a rozpuszczalnik w I, kąt odczytany α_2. Jeżeli pierwotne natężenie źródła światła oznaczymy przez I, a natężenie po przejściu przez roztwór I', a przez rozpuszczalnik I'', wówczas mamy:

$$\frac{I''}{I'} = \mathrm{tg}^2\,\alpha_1 \text{ przy pierwszem odczytaniu,}$$

$$\frac{I'}{I''} = \mathrm{tg}^2\,\alpha_2 \text{ przy drugiem odczytaniu,}$$

$$\text{czyli } \left(\frac{I'}{I''}\right)^2 = \frac{\mathrm{tg}^2\alpha_2}{\mathrm{tg}^2\alpha_1},$$

$$\text{albo } \frac{I'/I}{I''/I} = \frac{\mathrm{tg}\alpha_2}{\mathrm{tg}\alpha_1},$$

$$\text{a zatem } E - E_0 = \frac{\log \mathrm{tg}\alpha_2 - \log \mathrm{tg}\alpha_1}{d},$$

jeżeli E oznacza spółczynnik ekstynkcji roztworu, a E_0 rozpuszczalnika, d długość rur absorbcyjnych mierzoną w centy-

metrach. E_0 wobec E jest bardzo nikły i może być pominięty. Pomiary wykonywa się w świetle monochromatycznem.

Dla ilustracji postępowania przytaczamy przykład konkretny. 1 gr. chlorofilanu liści pokrzyw rozpuszczono w 500 cm³ chloroformu. 1 objętość tego płynu rozcieńczono trzema objętościami chloroformu i mierzono absorbcję spowodowaną przez 1 mm warstwę. Światło sodowe. Odczytywanie wykonywa się we wszystkich czterech kwadrantach.

1) Roztwór z prawej strony, rozpuszczalnik z lewej.

31·8°	31·8	211·8	210·8	390·8
151·0°	180·0	151·0	180·0	330·8
210·8°	211·8	60·8	390·8	60·0
330·8°				

średnio $2\,\alpha_1 = 60{\cdot}4$.

2) Roztwór z lewej strony, rozpuszczalnik z prawej.

42·6°	42·6	222·6	223·0	403·0
138·5°	180·0	138·5	180·0	318·4
223·0°	222·6	84·1	403·0	84·6
310·4°				

średnio $2\alpha_2 = 84{\cdot}3^0$.

Druga serja odczytań, wykonana z świeżą porcją płynu dała $2\alpha_2 = 84{\cdot}3^0$ i $2\alpha_1 = 60{\cdot}8^0$; średnio zatem $2\alpha_2 = 84{\cdot}3$, $2\alpha_1 = 60{\cdot}6$.

$$E = \frac{\log \operatorname{tg} 42{\cdot}15^0 - \log \operatorname{tg} 30{\cdot}3^0}{0{\cdot}1} = \frac{0{\cdot}19004}{0{\cdot}1} = 1{\cdot}9004,$$

$$\text{a ponieważ } \frac{c}{E} = A, \text{ więc } A = \frac{0{\cdot}5_{(1000)}}{1{\cdot}9004} = 0{\cdot}2631.$$

Jak już zaznaczono, pomiary spółczynnika ekstynkcji należy wykonywać, posługując się światłem monochromatycznem. Z wyjątkiem jednak światła rtęciowego [1]) wszystkie inne gatunki świateł odznaczają się słabą intensywnością. Światła sodowe, litowe, strontowe i talowe uzyskuje się z pomocą rozpylającej lampy Beckmanna, wodorowe i helowe z pomocą rurek Geisslerowskich. Iskry pomiędzy elektrodami metalowemi wytwarza się z pomocą silnych induktorów i flaszek lejdejskich.

[1]) Lampy kwarcowo-rtęciowej.

We wszystkich tych przypadkach, z wyjątkiem światła rtęciowego, korzystnie jest umieszczać między źródłem światła a aparatem soczewkę zbierającą. Tabelka na str. 22. daje zestawienie ważniejszych świateł emisyjnych pierwiastków, używanych w różnych postaciach do oświetlania aparatu.

Przy użyciu monochromatycznego światła oznacza się spółczynniki ekstynkcji z dokładnością $\pm$ 0·5—1%.

Pragnąc wyznaczyć dla danej substancji stosunki absorbcyjne o ile możności poprzez całe widmo widzialne, można posługiwać się do oświetlenia spektrofotometru światłem dostarczanem przez t. zw. monochromatory, zapomocą których można wycinać z białego światła prążki barwne w zakresie 5 $\mu\mu$. Jeden z takich monochromatorów uwidacznia fig. 14.; do oświetlania używa się światła elektrycznego łukowego o natężeniu około 3000 świec [1]). Szczegóły konstrukcji aparatu są następujące: *E* oznacza szczelinę, przez którą wpada światło białe, a *A* szczelinę, przez którą opuszcza aparat światło monochro-

L. p.	Pierwiastek	λ	L. p.	Pierwiastek	λ
1	Pb	424·5	16	Tl	534·8
2	Hg	435·8	17	Pb	537·3
3	Pb	438·7	18	Hg	546·1
4	He	447·2	19	Pb	560·8
5	Mg	448·1	20	Hg	576·9 579·1
6	Sr	460·8	21	He	587·6
7	Zn	468·0	22	Na	589·3
8	Zn	472·3	23	Sb	600·4
9	Cd	480·0	24	Zn	610·3
10	H	486·1	25	Al	623·4 624·4
11	Zn	491·2 492·5	26	Zn	636·2
12	N	500·3	27	Sn	645·2
13	He	501·6	28	H	656·3
14	Cd	508·6	29	He	667·8
15	Ag	520·9	30	Li	670·8

[1]) Por. Marchlewski i Robel. Bioch. Z. 32, 204 (1911).

matyczne. *M* — mikroskop dający się wsunąć do aparatu w celu skontrolowania ustawienia aparatu i szerokości szczeliny. Rurka

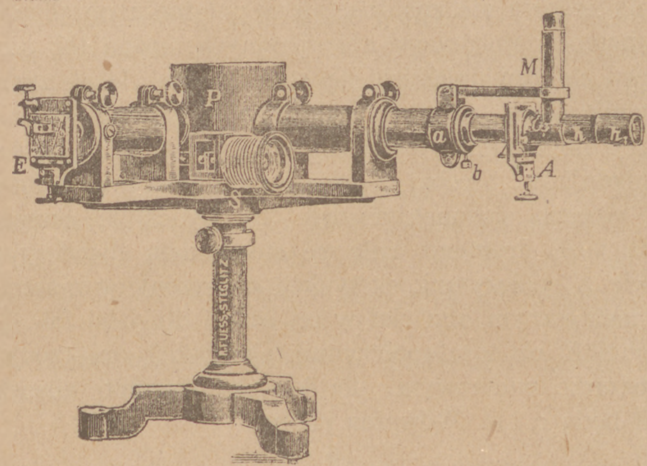


Fig. 14.

h zawiera achromatyczną soczewkę, która służy do tego, aby światło wychodzące ze szczeliny *A* wysyłać w postaci promieni równoległych, lub też do wytwarzania obrazu szczeliny w pewnem od soczewki oddaleniu. Soczewka daje się w tym celu przesuwać wewnątrz rurki *h* do pozycji I. lub II.; w pewnym przypadku otrzymuje się wiązkę promieni równoległych, w drugim obraz szczeliny. Spektrofotometr przysuwa się do monochromatora tak, aby rurka *h'* dokładnie przylegała do szczeliny aparatu oświetlającego (fig. 11. S_0). Nastawienie monochromatora na pożądane gatunki światła uskutecznia się zapomocą bębna *S*, na którym zaznaczone są długości fali; bęben ten stoi w związku z pryzmatem, którego kształty podają Pellin i Broca i który posiada tę własność, że każdy promień wychodzący ze szczeliny aparatu znajduje się w minimum odchylenia.

Rozpoczynając doświadczenie z monochromatorem należy się naprzód przekonać, czy pryzmat ustawiony jest należycie. W tym celu oświetla się aparat światłem monochromatycznem, n. p. sodowem i bada czy w razie ustawienia bębna na długość fali światła tego t. j. 589·3 $\mu\mu$ linja sodowa zjawi się dokładnie pośrodku szczeliny *A*, względnie na przecięciu nitek

okularu *M*. Gdyby tak nie było, wówczas przesuwa się nieznacznie pryzmat, jednocześnie obserwując przez okular *M*, dopóki linja sodowa nie znajdzie się w położeniu pożądanem.

Zapomocą stosunków absorbcyjnych można też oznaczyć ilości dwu ciał znajdujących się w roztworze, jeżeli znany jest spółczynnik ekstynkcji mieszaniny, gdyż według Vierordta ekstynkcja mieszaniny równa się sumie ekstynkcyj poszczególnych składników. Niechaj X oznacza nieznaną ilość ciała w roztworze, którego stosunek absorbcyjny wynosi a, następnie Y nieznaną ilość drugiego ciała ze stosunkiem absorbcyjnym b i wreszcie E spółczynnik ekstynkcji zmierzony w aparacie spektrofotometrycznym obu ciał w tej samej długości fali. Podobnie niechaj E' oznacza spółczynnik ekstynkcji zmierzony w innym obszarze widmowym, dla którego stosunki absorbcyjne obu ciał będą c i d. Wówczas mamy:

$$E' = \frac{X}{a} + \frac{Y}{b}$$

$$E' = \frac{X}{c} + \frac{Y}{d}$$

$$\text{czyli } X = \frac{(E'd - Eb)ac}{ad - bc}$$

$$Y = \frac{(Ea - E'c)\,bd}{ad - bc}$$

Zastosowano tę metodę między innemi do wyznaczenia indygotyny obok indyrubiny w moczu (por. część specjalną).

Aparat Hilgera.

Aparat Hilgera, podobnie jak Königa-Martensa umożliwia wyznaczanie spółczynników ekstynkcji badanej substancji dla świateł różnych długości fal, ma jednak zastosowanie przedewszystkiem tylko do fal krótkich, dla oka niewidzialnych, to znaczy promieni nadfiołkowych.

Zasada aparatu polega na tem, że absorbcję badanej substancji równoważy się innym środkiem, tak że skutki wywołane są jednakowe, i jeżeli przyczyna wywołująca ten sam efekt co absorbcja może być zmierzona, wówczas i sama absorbcja znajdzie wyraz liczbowy.

Efekt równoznaczny z absorbcją uzyskuje się podobnie jak w aparacie Vierordta przepuszczając światło nieabsorbowane przez badaną substancję poprzez otwór, który można dowolnie powiększać lub zmniejszać, a tem samem ilość światła przenikającego zmieniać i w ten sposób zrównać w natężeniu z natężeniem światła, pozostającego po przeniknięciu pierwotnie użytego przez badaną absorbującą ciecz lub ciało stałe. Porównywanie zaś natężeń obu świateł uzyskuje się drogą fotograficzną, wystawiając płyty jednocześnie na działanie światła, które przenikło przez badane ciało absorbujące i na światło w natężeniu zmieniane przez rozszerzenie lub zwężenie otworu aparatu.

Szczegóły aparatu, zwanego fotometrem sektorowym, są następujące:

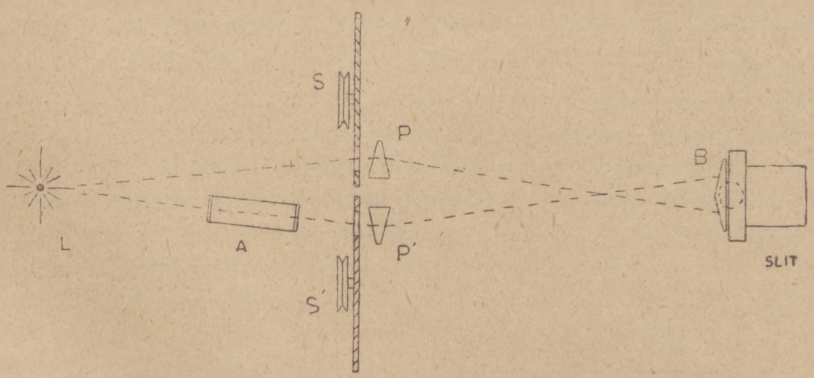


Fig. 15.

Światło wychodzące z *L* dojść może do szczeliny spektrografu (najlepiej nadaje się do tego celu spektrograf przedstawiony na fig. 7.) dwiema drogami. Górna wiązka promieni przechodzi przez obracający się sektor *S*, którego rozwarcie można zmienić, następnie natrafia na pryzmat *P*, a gdy pada na podwójny pryzmat *B*, umieszczony przed szczeliną spektrografu, ulega odchyleniu tak, że pada równolegle do osi kolimatora spektrografu.

Dolna wiązka przechodzi przez naczynko zawierające roztwór badanej substancji, następnie przez obracający się sektor *S'* o *stałem* rozwarciu, potem podobnie jak górna wiązka natrafia na pryzmat *P'* który go odchyla ku górze i t. d., tak że

do spektrografu dostaje się światło dwóch wiązek promieni. Natężenie światła górnej wiązki można zmieniać dowolnie zmieniając rozwarcie sektora S, podczas gdy druga wiązka (dolna) ulega selekcyjnej absorbcji dzięki swemu przejściu przez warstwę znanej grubości substancji badanej. Na kliszy fotograficznej robi się szereg zdjęć, zmieniając za każdem zdjęciem rozwarcie sektora. W rezultacie otrzymuje się szereg podwójnych fotografij, z których jedna przedstawia *równomierne* wygaszenie względnie natężenie światła, druga odpowiadająca wiązce światła przechodzącego przez badany roztwór przedstawi *nierównomierne* natężenie widma w całej jego długości, zaćmienia odpowiadające mianowicie smugom absorbcyjnym substancji dla pewnych długości fal. Zadaniem następnem jest wynajdywanie w obu zdjęciach, przedstawiających się jako tóż koło siebie położone wąskie paski, miejsc o jednakowem natężeniu i wyznaczeniu tych miejsc w długościach fal światła. Stwierdzono przytem, że położenie punktów o równych natężeniach nie zależy w szerokich granicach od czasu trwania zdjęcia, od natężenia źródła światła i od chyżości obrotów sektorów.

Kalibrowanie fotometru sektorowego. Pragnąc wyznaczyć spółczynniki ekstynkcji badanej substancji dla światła o różnej długości fali, należy naprzód skalibrować fotometr sektorowy, t. j. określić efektywną absorbcję przyrządu i wykreślić krzywą uwidaczniającą zależność tej absorbcji od długości fali. Można to zrobić dwoma sposobami.

Jeżeli t oznacza ułamek obrotu sektora zmiennego S, w czasie którego światło jest przepuszczane przez ten sektor, a t_1 ułamek obrotu sektora stałego S_1, I światło przechodzące przez S_1, to dla punktów jednakowego sczernienia płyty fotograficznej zachodzi według Schwarzschilda między temi wartościami stosunek:

$$\frac{I}{I_1} = \left(\frac{t_1}{t}\right)^n$$

gdzie n oznacza stałą zależną od gatunku płyt fotograficznych użytych.

Ponieważ zaś spółczynnik ekstynkcji można wyrazić przez

$$\frac{I_1}{I} = 10^{-\epsilon d}$$

gdzie a oznacza ten spółczynnik, a d grubość prześwietlanej warstwy, więc

$$\log \frac{I}{I_1} = n \log \frac{t_1}{t} = ad$$

czyli pragnąc wyznaczyć n należy przy użyciu substancji o znanym skądinąd a wyznaczyć eksperymentalnie $\frac{t_1}{t}$. Po tem określeniu można przystąpić do wyznaczenia a badanej substancji, gdyż

$$n \log \frac{t_1}{t} = ad$$

w którem to równaniu a jest niewiadomą.

Ponieważ jednak wzór Schwarzschilda nie jest bezwzględnie pewny, lepiej jest oznaczyć stałą efektywnej absorbcji przyrządu bezpośrednio empirycznie w sposób następujący:

Do każdego przyrządu Hilger załącza płytkę szklanną wraz z wykresem, przedstawiającą stałą absorbcji (spółczynnik ekstynkcji) dla różnych długości fali. Płytkę tę umieszcza się przed sektorem niezmienialnym i uskutecznia szereg zdjęć przy użyciu różnych rozwarć zmiennego sektora. Widma będą na płytce fotograficznej w natężeniu zgodne dla różnych długości fali a ponieważ stała absorbcji płytki szklannej dla tych długości fal może być odczytana z załączonego do przyrządu wykresu, więc można skonstruować wykres, koordynujący rozwarcie sektoru ze stałą efektywnej absorbcji aparatu.

Ustawienie aparatu. Ustawienie aparatu t. j. fotometru względem spektrografu i źródła światła wymaga dużej staranności. Z kolimatora spektrografu usuwa się zasuwkę szczelinową i zastępuje ją płytką z pryzmatem B, przyczem linja wyżłobiona na płytce powinna zlać się z otworem szczeliny. Fotometr sektorowy (ryc. 16) umieszcza się pomiędzy źródłem światła (przy kalibrowaniu lampa Nernsta, a w braku jej silny palnik Auera) a kolimatorem tak, aby pryzmaty PP_1, zwrócone były ku spektrografowi. Fotometr i spektrograf winny być ustawione dokładnie poziomo, do orjentacji służy waga wodna. Oddalenie w jakim ma być ustawiony fotometr od szczeliny spektrografu, a takie źródło światła, jest zaznaczone na

fotometrze. Teraz należy zwrócić szczególniejszą uwagę na ustawienie fotometru zarówno względem osi kolimatora jak i co do

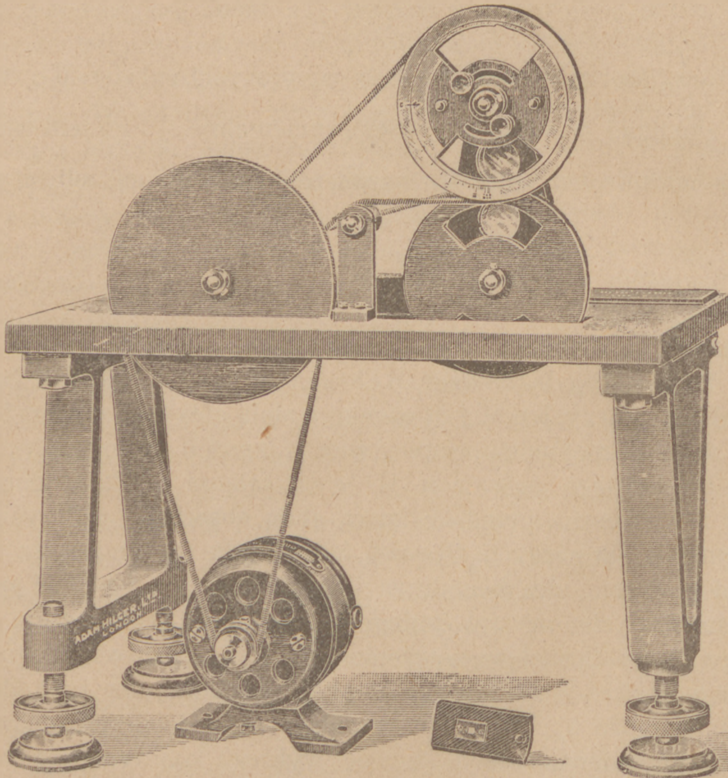


Fig. 16.

wysokości, tak aby dwie wiązki światła rzucone przez pryzmaty P i P_1, padały symetrycznie na szczelinę. Jeżeli ustawienie jest dobre, wówczas na objektywie kolimatora otrzymamy dwa, dokładnie jeden na drugim ułożone, obrazy źródła światła. Przekonać się o tem można otwierając szeroko szczelinę spektrografu i obserwując obrazy źródła światła na objektywie kamery poprzez otwór w kamerze fotograficznej, puszczając światło naprzód przez dolny a potem zupełnie rozwarty górny sektor, w celu upewnienia się czy oba dochodzą do oka. Następnie po zwężeniu szczeliny robi się zdjęcie fotograficzne dla upewnienia się o jednakowem oświetleniu spektrografu w sposób następujący:

a) zakryć szczelinę spektrografu czarnym papierem,

b) otworzyć zmienny sektor w zupełności (pozycja zerowa podziałki),

c) zapalić źródło światła i puścić w ruch motor poruszający sektory (szybkość 100—140 obrotów na minutę),

d) odsłonić płytkę fotograficzną w znany sposób, podnosząc zasuwę kasetki,

e) eksponować 20″ (przez usunięcie czarnego papieru nad szczeliną) używając iskry pomiędzy elektrodami Jones'a (por. niżej),

f) wywołać i utrwalić płytę.

Po wywołaniu płyty okaże się na niej, w razie jeżeli ustawienie całości było bez zarzutu pasek podzielony wzdłuż cieniutką linją, a obie połowy paska winny mieć absolutnie to samo natężenie. Jeżeli natężenie nie będzie jednakowe, to będzie to wskazówką, że albo źródło światła, albo fotometr były źle umiejscowione, co należy skorygować.

Po uzyskaniu poprawnego ustawienia całości umieszczamy płytkę szklanną załączoną do fotometru przed stałym sektorem. Jako źródło światła służy iskra pomiędzy elektrodami Jones'a a kalibrowanie płyty fotograficznej długościami fal uskutecznia się światłem łuku żelaznego, albo też skalą długości fal, jeżeli spektrograf jest w nią zaopatrzony.

Następnie robi się zdjęcia przy różnych rozwarciach zmiennego sektora i otrzymuje po wywołaniu płyty pary prążków widmowych, w których jeden (dolny), odpowiadający wiązce światła przechodzącej przez zmienny sektor jest *równomiernie* przyćmiony, drugi zaś (górny) odpowiadający wiązce światła przechodzącej przez płytkę szklanną i sektor o rozwarciu niezmienialnem jest *nierównomiernie* ściemniony. Na tejże płytce robi się zdjęcie łuku żelaza lub skali długości fal.

Na płytce fotograficznej w ten sposób uzyskanej odnajduje się punkty równomiernego wygaszania w każdej parze prążków i odnosząc je do skali długości fal, notuje się jakim długościom fali punkty te odpowiadają. Korzystając z załączonego do szklannej płytki wykresu, podającego dla różnych λ wartości stałej absorbcyjnej płytki, możemy znaleźć dla każdego miejscą jednakowego ściemnienia spółczynnik eks-

tynkcji. Temu zaś odpowie wyraz $\frac{t_1}{t}$ odczytany na fotometrze (t każdorazowe rozwarcie sektora zmiennego, a $t_1 = 100$). Jeżeli więc na osi odciętych umieścimy wyrazy $\frac{t_1}{t}$ a na rzędnych odpowiednie spółczynniki ekstynkcji, to otrzymamy wreszcie wykres, który reprezentuje efektywną absorbcję przyrządu dla zmiennych rozwarć sektora.

Nadmienimy, że efektywną absorbcję przyrządu można także wyznaczyć posługując się zamiast płytką szklanną jakąkolwiek cieczą o znanym spółczynniku ekstynkcji.

Wyznaczenie krzywej absorbcyjnej badanej substancji. Znaczne trudności przedstawia wyszukanie odpowiedniego źródła światła, któreby było dostatecznie zasobne w promieni wszelakich długości fal. Bardzo dobre usługi dają elektrody Jones'a, które przygotowuje się w sposób następujący. Pręciki węglowe klinowato zakończone, długości około 15 mm a grubości 4 mm gotuje się przez parę minut w stężonym roztworze azotanu uranu, poczem się je suszy i ogrzewa do czerwoności. Powtarza się to trzykrotnie, poczem gotuje się je w roztworze molibdenianu amonowego i znów przepala i tę operację również powtarza trzykrotnie. Umieszcza się je następnie w odpowiednim statywie tak, aby ostrza klinów były równoległe do osi kolimatora spektrografu i łączy z instalacją podobną do używanej w telegrafie bezdrutowym, składającą się w przypadku użycia prądu stałego o 220 woltach z $\frac{1}{4}$ k. w. przetwornika rotacyjnego, z $\frac{1}{4}$ k. w. transformatora stałego specjalnie zwijanego dla celów badań spektralnych i $\frac{1}{4}$ k. w. kondensatora. Przy użyciu tego urządzenia otrzymuje się silną i stosunkowo bardzo stałą iskrę pomiędzy elektrodami.

Koncentracja roztworu najlepiej nadająca się do badania, musi być naprzód eksperymentalnie wyszukana. W tym celu robi się kilka prób z roztworami przy takiem ustawieniu sektorów, aby $\log \frac{t_1}{t}$ wynosił 1·5 (t wówczas wyniesie 3·2) i wybiera taki roztwór, aby fotografja widma światła przechodzącego przez niego była w miejscu największej absorbcji nieco ciemniejsza niż fotografja światła przechodzącego przez zmienny sektor. Po wypośrodkowaniu roztworu o takich

własnościach robimy 16 zdjęć na płycie tego samego gatunku z pomocą którego skalibrowano fotometr (por. wyżej), używając następujących rozwartości sektora zmiennego:

$$t = 3,\ 2,\ 4{\cdot}0,\ 5{\cdot}0,\ 6{\cdot}3,\ 8{\cdot}0,\ 9{\cdot}0,\ 12{\cdot}5,\ 15{\cdot}9,\ 20{\cdot}0,\ 25{\cdot}1,\ 31{\cdot}5,\ 39{\cdot}8,\ 50{\cdot}0,\ 63{\cdot}3,\ 79{\cdot}4,\ 100{\cdot}0,$$

którym odpowiadają następujące wyrazy dla $\log \frac{t_1}{t}$, gdzie $t_1 = 100$ (rozwarcia sektora zmiennego):

$$\log \frac{t_1}{t} = 1{\cdot}5,\ 1{\cdot}4,\ 1{\cdot}3,\ 1{\cdot}2,\ 1{\cdot}1,\ 1{\cdot}0,\ 0{\cdot}9,\ 0{\cdot}8,\ 0{\cdot}7,\ 0{\cdot}6,\ 0{\cdot}5,\ 0{\cdot}4,\ 0{\cdot}3,\ 0{\cdot}2,\ 0{\cdot}1 \text{ i } 0.$$

Czas oświetlenia płyty nie da się z góry określić; zwykle 20 sekund wystarcza.

Ponadto należy na płycie z góry i u dołu zdjąć albo skalę długości fal, albo jeżeli spektrograf nie jest w nią zaopatrzony, widmo łuku żelaznego. Łuk można umieścić pomiędzy elektrodami iskrowemi a fotometrem, ustawiając go przed dolnym sektorem i zasłaniając czarnym papierem górny.

Po wywołaniu i utrwaleniu płyty i wysuszeniu jej, umieszcza się ją na cienkiem szkle mlecznem, oświetlonem od dołu lampką elektryczną i zapomocą odpowiedniego okularu odszukuje te miejsca na parach pasków fotograficznych, które okażą jednakowe natężenie i wyznacza ich położenie w wartościach długości fal, posługując się długościami fal podanemi skalą albo też prążkami łuku żelaza. Ułatwia się to przez użycie płytki z grubego papieru przejrzystego, zaopatrzonego w cienką linję, którą się umieszcza na negatywie.

Wykresy absorbcyjne robią, umieszczając na osi odciętych długości fali albo ich odwrotności (częstotliwości drgań), a na osi rzędnych spółczynniki ekstynkcji t. j. $\frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$, gdzie d oznacza grubość warstwy w centymetrach. Spółczynniki ekstynkcji odczytuje się z krzywej kalibracyjnej fotometru. Jedną z takich krzywych absorbcyjnych uzyskanych aparatem Hilgera w pracowni Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell. uwidacznia tablica III.

Badania spektrofotometryczne w nadfiołkowej części wi-

dma wykonali w ostatnich czasach Bielecki i Henry[1]); prace tych autorów należy uważać za pierwszy początek badań ilościowych absorbcyj nadfioletu. Dla chemji teoretycznej mają one doniosłość wielką.

II. Czynność optyczna.

Własność niektórych ciał skręcania polaryzowanego światła, czyli t. zw. czynność optyczna, odgrywa w badaniach fizjologiczno-chemicznych pierwszorzędną rolę. Jak wiadomo, własność ta stoi w ścisłym związku z budową ciał i powoduje się przez obecność w cząsteczkach t. zw. asymetrycznych atomów węgla[2]).



Fig. 17.

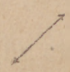


Fig. 18.

Zasada fizyczna, na której opiera się ten dział eksperymentalnych badań, jest następująca: Promień świetlny, będący wynikiem poprzecznych drgań cząstek eteru, ulega na skutek podwójnego załamania tego rodzaju zmianie, iż teraz wszystkie drgania odbywają się w tej samej płaszczyźnie. Gdy fig. 17. przedstawia rzut kierunku drgań zwykłego promienia świetlnego, fig. 18. daje obraz drgań światła polaryzowanego. Owo załamanie podwójne można uzyskać, przepuszczając promień zwykłego światła przez pryzmat Nicola ze spatu wapniowego; pryzmat ten nazywamy polaryzatorem. Jeżeli promień w ten sposób spolaryzowany puścimy na drugi nikol, t. zw. analizator, wówczas przejdzie on bez zmiany, jeżeli oba pryzmaty są tak ułożone, iż ich główne płaszczyzny są względem siebie równoległe; oko zatem obserwujące ów promień otrzyma wrażenie największej jasności. Obracając polaryzator dokoła osi, skutkiem czego płaszczyzna polaryzowanego światła przestanie być równoległą do płaszczyzny analizatora, zauważymy, że natężenie światła staje się coraz słabsze i dochodzi w odpowiedniem ułożeniu polaryzatora do minimum. Obracając analizator w tym

---

[1]) Por. rozprawy Bieleckiego w Kosmosie. Lwów 1914.

[2]) Ciała, które optyczną swą czynność zawdzięczają azotowi lub innym atomom pierwiastków, dotychczas nie odegrały żadnej roli w dociekaniach fizjologiczno-chemicznych.

samym kierunku jak poprzednio polaryzator, uzyskamy stopniowo pierwotne maximum jasności. Substancja optycznie czynna, umieszczona pomiędzy analizatorem i polaryzatorem, spowoduje zupełnie taki sam efekt, jak obracanie polaryzatora: pole widzenia wyda się obserwatorowi mniej silnie oświetlonem; obracając wreszcie analizator o tyleż stopni, o ile owa substancja skręciła płaszczyznę polaryzowanego światła, spowodujemy znów rozjaśnienie pola widzenia. Pragnąc uzyskać wartości charakteryzujące daną substancję, należy sprowadzić zauważony kąt skręcenia do jednostki długości prześwietlonej warstwy płynu i gęstości. Wyraz $\frac{\alpha}{ld}$, gdzie α oznacza zauważony kąt skręcenia płaszczyzny polaryzowanego światła, stosując warstwę płynu długości l o gęstości d, nazwano specyficznem albo właściwem skręceniem i oznaczymy go $[\alpha]$, zatem:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}.$$

Ponieważ α zależy też od długości fali prześwietlającego światła i temperatury, otrzymamy wyniki porównywalne stosując tylko światło monochromatyczne, n. p. żółte sodowe i wykonywując pomiary w jednakowych temperaturach. Czynność optyczną właściwą, mierzoną w świetle sodowem i temp. 18°C, oznaczamy jak następuje: $[\alpha]_D^{18}$.

W przypadku roztworów, które nas głównie interesują, siła skręcania zależy oczywiście od koncentracji, która wyraża się albo przez ilość gramów c badanego ciała w 100 cm³ roztworu, wówczas:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc},$$

albo przez ilość gramów p badanego ciała w 100 gr. roztworu, wówczas:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lpd},$$

jeżeli d oznacza gęstość roztworu.

Aparaty służące do oznaczania α należą przeważnie do grupy t. zw. półcieniowych. Urządzenie ich uwidocznia schemat następujący (fig. 19).

N_1 i N_2 oznacza polaryzator według Lippicha, *D* ekran. Światło wpada przez otwór A_1, przez soczewkę *k*, następnie oba nikole i otwór w ekranach *D* i *A*, przenika nikol N_3 i części

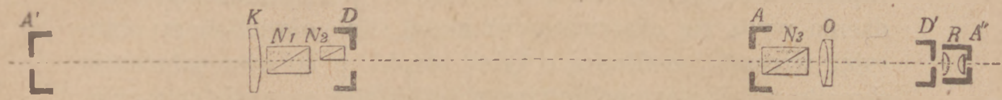
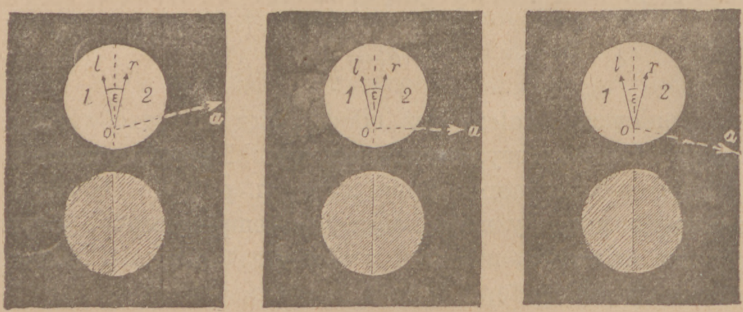


Fig. 19.

optyczne małej lunety *OR*. Nikol N_3 może być obracany około osi podłużnej aparatu, a obroty odczytywane na tarczy z podziałką kątową. Soczewka *k* daje obraz źródła światła w płaszczyźnie ekranu *A*, luneta zaś *OR* ustawiona jest na ekran *D'*, którego otwór ogranicza pole widzenia. Nikole N_1 i N_2 dzielą



a b c

Fig. 20.

pole widzenia na dwie części 1 i 2, t. j. dwa pola, które porównywa się fotometrycznie (fig. 20).

Kierunki drgań *ol* pola 1 i *or* pola 2 tworzą mały kąt, t. zw. półcień. Przy nastawianiu podczas pomiaru obraca się nikol N_3 w ten sposób, ażeby jedno pole było zupełnie ciemne, n. p. to, które pierwotnie oświetlało się przez nikol N_1 (fig. 20a); wówczas kierunek drgań *oa* światła przepuszczonego przez N_3 jest prostopadły do *ol*. Przy obracaniu N_3 w kierunku przeciwnym można spowodować ściemnianie drugiego pola (fig. 20c). Jeżeli wreszcie obrócimy nikol nieco wstecz (w porównaniu z ostatniem położeniem), wówczas będziemy mogli uzyskać równomierne oświetlenie obu pól (fig. 20b). Do takiego stanu oświetlenia dążymy przy wszystkich pomiarach.

Jeszcze dokładniej pracują aparaty z trójdzielnym polaryzatorem Lippicha, które prócz nikolu N_1, mają jeszcze drugi nikol podobny do N_2.

Najprostszą konstrukcją odznacza się polaryzacyjny aparat Mitscherlicha przedstawiony na fig. 21.

Polaryzator *P* składa się z jednego nikola przed którym umieszczono płytę Laurenta półcieniową ($E = 14^0$). Analizator

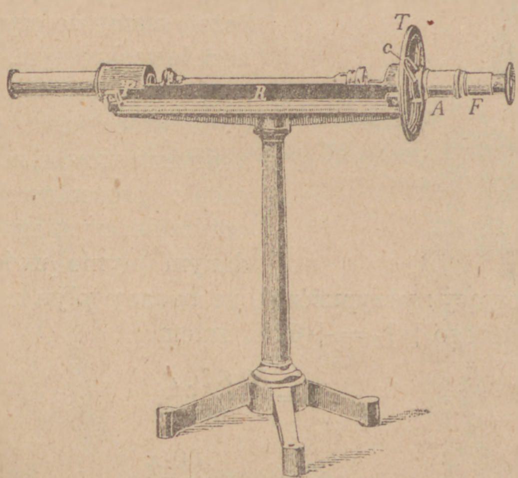


Fig. 21.

umieszczono w rurze *A;* można go obracać wraz z lunetą *F* zapomocą małej dźwigni *c* dokoła osi aparatu. Położenie analizatora podaje podziałka na nieruchomej tarczy *T*, której średnica wynosi około 100 mm, i która wskazuje stopnie. Zapomocą nonjuszów można odczytywać kąty z dokładnością 0·1°. Oświetla się lampą sodową, umieszczoną 2—3 cm przed aparatem. Dobre światło sodowe daje azotyn sodowy, umieszczony na zwiniętej siatce platynowej w płomieniu palnika Bunsena. W celu wykonania pomiaru wkłada się do aparatu naprzód rurę (z wodą), przeznaczoną do wypełniania badanym płynem i przekonywa się, czy zerowa kreska nonjusza stoi na 0 przy jednakowem oświetleniu obu pól widzenia. W razie gdyby tak nie było, należy późniejszy pomiar odpowiednio skorygować przez dodanie lub odjęcie małego kąta zauważonego przy tym „ślepym" eksperymencie. Następnie napełnia się rurę płynem badanym, wkłada

ją do aparatu, przesuwa soczewkę lunety tak, aby linja graniczna obu pól wystąpiła ostro, następnie obraca analizator, aby uzyskać równe natężenie obu pól i odczytuje stan nonjusza.

Na fig. 22. uwidoczniona jest podziałka (zewnętrzna) nieruchomej tarczy *T* i podziałka nonjusza. Kreska zerowa poruszającego się nonjusza znajduje się, jak widzimy, pomiędzy 2. i 3. podziałką tarczy większej, a ósma podziałka nonjusza zlewa się z jedną z kresek tarczy. Kąt zatem wynosi $+(2+0{\cdot}8^0)=+2{\cdot}8^0$.

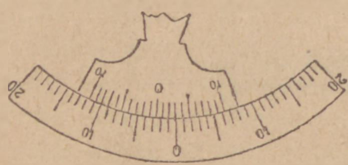


Fig. 22.

Jeżeli mamy do czynienia z płynem lewoskrętnym, przesuwanie nonjusza odbędzie się w kierunku przeciwnym (niezgodnym z biegiem strzałki zegarka). Obliczenie procentowej zawartości optycznie czynnego ciała w badanym płynie uwidoczni przykład następujący: przypuśćmy, że badany płyn zawiera cukier gronowy, którego $[\alpha]_D=+52{\cdot}8$, zatem:

$$\alpha=\frac{52{\cdot}8\, l\, .\, c}{100},$$

$$\text{albo } c=\frac{100\,\alpha}{52{\cdot}8\, l}.$$

W celu ominięcia jakichkolwiek rachunków stosują, jeżeli chodzi o oznaczenie cukru gronowego (n. p. w moczu) rury długości 94·7 mm $\left(l_1=\frac{50}{52{\cdot}8}\right)$ albo 189·4 mm $\left(l_2=\frac{100}{52{\cdot}8}\right)$, wówczas odczytany kąt skręcenia daje wprost zawartość procentową cukru, $c_1=2\alpha$ i $c_2=\alpha$.

Dokładniejsze wyniki daje następujący aparat według Lippicha (fig. 23.), zapomocą którego mierzy się kąty skręcenia z dokładnością 0·01°. W *P* znajduje się polaryzator dwudzielny (patrz wyżej); większy nikol można obracać zapomocą dźwigni *h* i w ten sposób zmieniać półcień *E* w granicach od 0°—20°. Analizator znajduje się w *A*, *F* oznacza lunetę, *K* tarczę z podziałką o 175 mm średnicy. Podziałka wskazuje ćwierć stopnia. Obracanie analizatora odbywa się zapomocą lewaru *g* i śruby mikrometrycznej *m*, a odczytywanie nonjuszów z pomocą dwu lup *ll*.

Wreszcie poświęcimy kilka słów aparatowi z t. zw. kompensacją klinową (fig. 24). Oświetla się go białem światłem, najlepiej lampą A u e r a. *P* oznacza umiejscowienie polaryzatora, *F* lunetę, a *T* trybową śrubę, która porusza klin kwarcowy i skalę w kierunku poziomym. Skalę oświetla się zwierciadłem *M* i odczytuje zapomocą lupy *L*. Gdy oba pola mają jednakowe natężenie, skala spoczywa w położeniu zerowem. Jeżeli tak nie

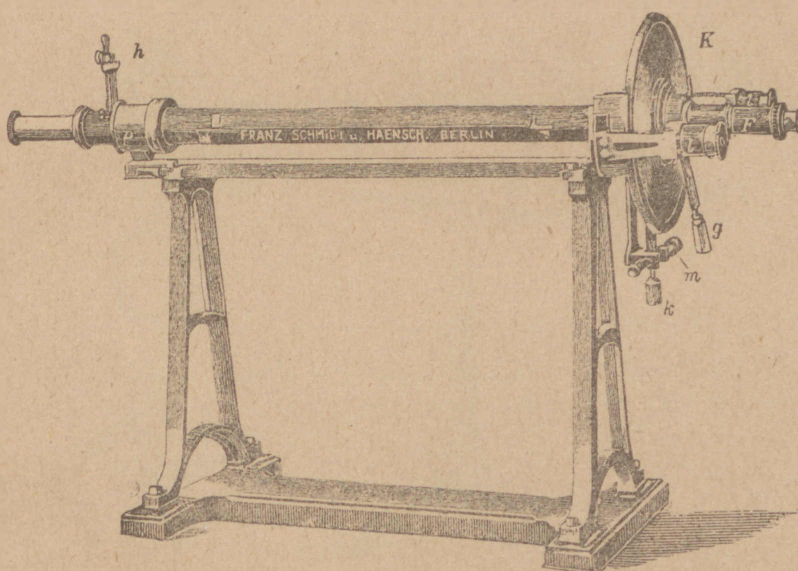


Fig. 23.

jest w takim razie po spowodowaniu równości natężenia pól przez obracanie *T*, przesuwa się nonjusz do 0° zapomocą odpowiedniego klucza.

Fig. 25. przedstawia skalę i nonjusz; odczytywanie odbywa się z dokładnością 0·1°, a przy użyciu warstwy długości 200 mm zawartość cukru gronowego równa się ilości odczytanych na skali stopni. Przy użyciu warstwy 100 mm należy odczytane stopnie podwoić, a przy 50 mm pomnożyć przez 4.

Płyny badane wlewa się do rurki o postaci podanej na str. 39. (fig. 26). Fig. 27. przedstawia rurkę przeznaczoną do wykonywania pomiarów w temperaturze ściśle określonej, stałej. Przez rurkę zewnętrzną puszcza się prąd wody tak, jak w chłodnicach L i e b i g a.

III. Badanie ciśnienia osmotycznego

Jak wiadomo, ciśnienie osmotyczne odgrywa w licznych rozważaniach biologicznych pierwszorzędną rolę. Można je wyznaczyć bezpośrednio zapomocą podstawowej metody P f e f f e r a,

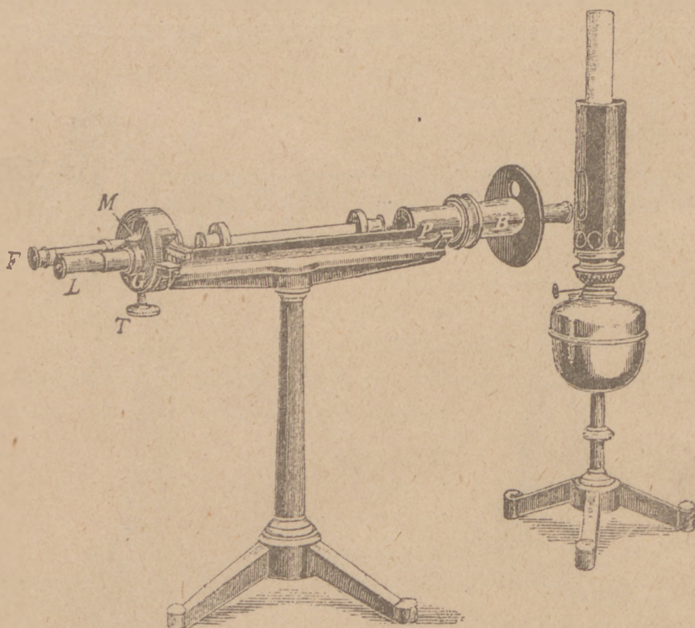


Fig. 24.

która przedstawia jednak znaczne trudności eksperymentalne i nie zawsze może być stosowana. Praktyczne znaczenie mają tylko metody pośrednie fizyczno-chemiczne i biologiczne, które, teoretycznie rzecz biorąc, wszystkie dążą do wyznaczenia pracy potrzebnej do oddzielenia od rozpuszczalnika ciała rozpuszczonego. Przypominamy, że według van t'H o f f a ciśnieniem osmotycznem rządzą prawa następujące:

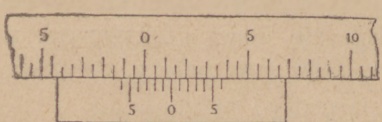


Fig. 25.

1) W roztworach rozcieńczonych, w temperaturach stałych ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do koncentracji;

2) osmotyczne ciśnienie roztworów jest proporcjonalne do temperatury w stałych objętościach roztworów;

3) równe objętości roztworów o jednakowem ciśnieniu osmotycznem zawierają w tych samych temperaturach jednakową ilość cząsteczek rozpuszczonego ciała;

4) równocząsteczkowe roztwory posiadają jednakowe ciśnienie osmotyczne;

5) osmotyczne ciśnienie roztworu, zawierającego kilka ciał

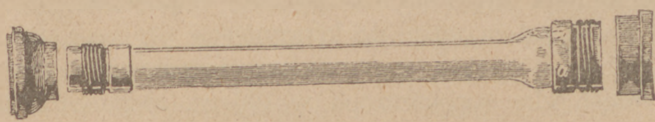


Fig. 26.

rozpuszczonych, równa się sumie osmotycznych ciśnień poszczególnych składników roztworu [1]).

Pośrednie metody wyznaczania ciśnienia osmotycznego.

Ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika jest zawsze większe niż roztworu, a różnica zauważonych ciśnień jest proporcjonalna

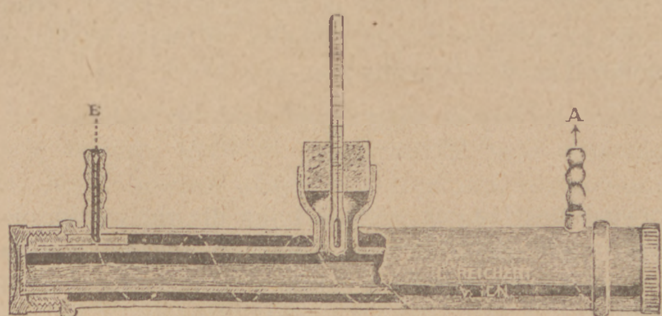


Fig. 27.

do koncentracji molowej (cząsteczkowej) roztworu. Różnicę tę ciśnień można wyznaczyć albo bezpośrednio zapomocą t. zw. tensymetrów, albo też pośrednio wyznaczając punkty wrzenia rozpuszczalnika i roztworu zapomocą ebuljoskopów. Ta ostatnia metoda odgrywa ważną rolę w chemji czystej i służy do wyzna-

[1]) Po szczegóły teorji osmotycznego ciśnienia odsyłam do popularnego mego artykułu: Wszechświat, t. XI. 117. (1892).

czenia mas cząsteczkowych, w chemji biologicznej natomiast nie ma zastosowania, gdyż płyny fizjologiczne zazwyczaj nie wytrzymują bez zmiany działań wyższych temperatur.

a) Metoda krioskopowa. Raoult po raz pierwszy wykazał, opierając się na bardzo rozległym materjale doświadczalnym, że rozpuszczając w tej samej ilości rozpuszczalnika równocząsteczkowe ilości ciał, otrzymuje się zawsze to samo obniżenie punktu zamarzania rozpuszczalnika. Obniżenie punktu zamarzania jest proporcjonalne do ilości cząsteczek rozpuszczonego ciała, a zatem także do koncentracji.

Obniżenie punktu zamarzania, spowodowane przez gramową cząsteczkę rozpuszczoną w 100 gr. rozpuszczalnika nazywa się cząsteczkowem obniżeniem punktu zamarzania *(K)*. Jest ono niezależne od natury rozpuszczonego ciała, lecz zależy od rozpuszczalnika. *K* dla wody wynosi 18·5. Wartość tę można obliczyć też z wzoru:

$$K = \frac{R \,.\, T_0^2}{100\, w}$$

wyprowadzonego termodynamicznie przez van t'Hoffa, gdzie *R* wyraża stałą gazową wyrażoną w kalorjach (1·985), T_0 absolutną temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika, *w* ciepło topnienia rozpuszczalnika. Dla wody mamy:

$$K = \frac{1{\cdot}985 \,.\, 273^2}{7960} = 18{\cdot}5.$$

Prawo Raoulta ma wartość tylko dla roztworów nieprzewodzących prądu elektrycznego. Sole n. p. kwasy i zasady rozpuszczone w wodzie nie są posłuszne temu prawu, albowiem ciała te ulegają t. zw. elektrolitycznej dysocjacji, t. j. rozkładowi na jony, które odgrywają rolę samoistnych cząsteczek. Obniżenia punktów krzepnięcia roztworów gramowej cząsteczki chlorku sodowego i cukru trzcinowego nie są jednakowe; przeciwnie pierwsze jest dwa razy większe od drugiego, gdyż roztwór soli kuchennej zawiera na skutek elektrolitycznej dysocjacji czasteczek $NaCl$ na jony Na^+ Cl^- dwa razy więcej cząsteczek, niż roztwór cukru.

Ponieważ obniżenie punktu krzepnięcia jest proporcjonalne do koncentracji, podobnie jak ciśnienie osmotyczne, więc istnieje

też koordynacja pomiędzy ciśnieniem osmotycznem a obniżeniem punktu krzepnięcia roztworu. Zapomocą następującego wzoru obliczyć można ciśnienie osmotyczne roztworu na zasadzie doświadczalnie oznaczonego obniżenia punktu krzepnięcia roztworu oznaczanego przez Δ:

$$P = \frac{1000\ S\ W}{24{\cdot}19}\ \frac{\Delta}{T_0}\ \text{Atm.}$$

gdzie W oznacza ciepło topnienia jednego grama rozpuszczalnika, T_0 jego temperaturę topnienia, S jego ciężar właściwy, a 24·19 spółczynnik redukujący kalorje na litroatmosfery. N. p. roztwór 1% cukru trzcinowego krzepnie w — 0·0546°, a zatem:

$$\frac{1000\ S\ W}{24{\cdot}19\ T^0} = \frac{1000\ .\ 79.6}{24{\cdot}19\ .\ 273} = 12{\cdot}05$$

$$P = 12{\cdot}05\ \Delta = 12{\cdot}05\ .\ 0{\cdot}0546 = 0{\cdot}657\ \text{atm.}$$

czyli że jednej tysięcznej stopnia odpowiada $\frac{0{\cdot}657}{54{\cdot}6} = 0{\cdot}012$ atm., czyli około 9·1 mm rtęci. Liczbę 0·012 nazywa Errera mirjotonją; zapomocą niej łatwo obliczyć ciśnienie osmotyczne, mnożąc ją przez Δ wyrażone w tysiącznych stopnia:

$P = 0{\cdot}012\ .\ 54 = 0{\cdot}648$ atm. albo $P = 9{\cdot}1\ .\ 54 = 491{\cdot}4$ mm Hg.

Na zasadzie powyższych danych można też obliczyć koncentrację molową każdego płynu, znając jego ciśnienie osmotyczne. Jeżeli bowiem cząsteczka gramowa, rozpuszczona w 1 litrze wody o temp. 0° spowoduje ciśnienie 22·43 atm., to koncentracja molowa *(c)* badanego płynu wyraża się przez wzór $c = \frac{P}{22{\cdot}43}$, gdzie P oznacza ciśnienie osmotyczne tego płynu. Do tego samego wyniku dojdziemy, posługując się stosunkiem:

$$c : 1 = \Delta : 18{\cdot}50, \qquad c = \frac{\Delta}{18{\cdot}5^0},$$

gdzie c jest poszukiwana koncentracja (w odniesieniu do 100 gr. rozpuszczalnika, w danym przypadku wody) Δ zauważone obniżenie punktu krzepnięcia, a 18·50 cząsteczkowe obniżenie punktu krzepnięcia wody. Pojęcie koncentracji w ten sposób obliczonej odnosi się do wszystkich samodzielnych cząsteczek mate-

rjalnych znajdujących się wśród rozpuszczalnika, a zatem cząsteczek niezdysocjowanych i jonów.

Jeżeli koncentracja ma być wyrażona w odniesieniu do miary objętościowej, a nie wagowej, wówczas do rachunków powyższych należy wprowadzić jeszcze korekcję. Jeżeli *s* oznacza ciężar właściwy roztworu, *p* ciężar ciał rozpuszczonych, wówczas w 1 *l* roztworu mamy 1000 *s*—*p* gr. wody, a ponieważ cząsteczkowa koncentracja roztworu zawierającego 1000 gr. wody wynosi $\frac{\Delta^0}{1{\cdot}85^0}$, to cząsteczkowa koncentracja litra roztworu wynosi $\frac{\Delta^0}{1{\cdot}85} \cdot \frac{1000\, s-p}{1000}$.

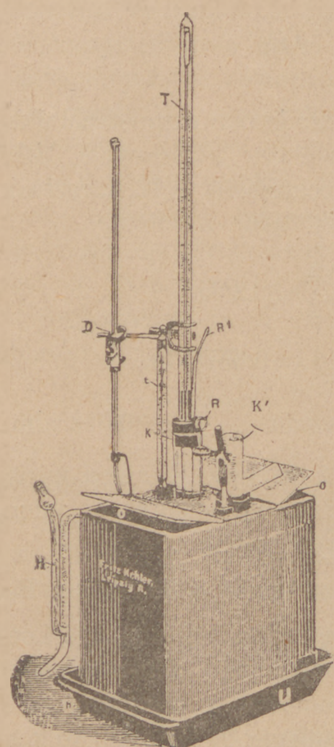


Fig. 28.

Obliczenie osmotycznego ciśnienia zapomocą metody krioskopowej obciążone jest jednak pewnym błędem, z którym należy się liczyć w badaniach biologicznych. Osmotyczne ciśnienie w ten sposób obliczone odnosi się do temperatury krzepnięcia płynów, podczas gdy dla celów biologicznych należy znać tę wartość dla temperatury organizmu, a więc wyższej. Rachunek wykazuje, że ciśnienie osmotyczne w temp. organizmów ciepłokrwistych jest o przeszło 14% wyższe aniżeli wartość wydedukowana na mocy znajomości wartości Δ.

Do oznaczenia wartości Δ podano cały szereg aparatów, z pośród których najwięcej rozpowszechniony jest krioskop Beckmanna[1]). Fig. 28. przedstawia aparat ten wykonany w pracowni Köhlera w Lipsku[2]), z modyfikacjami zaproponowanemi przez Ashera. W skład jego wchodzą termometr *T*

[1]) Beckmann, Z. f. Physikal. Ch. **2**, 638 (1888), **44**, 161 (1903), Hamburger, Centralbl. für Physiol. **7**, 758 (1983). Korányi. Die wissenschaftlichen Grundlagen der Kryoskopie in ihrer klinischen Anwendung. Berlin 1904.

[2]) Fr. Köhler, mechanik uniwersytecki. Lipsk.

z punktem zerowym stałym, wskazujący od + 0·2 do 5·2, podzielony na setne części stopnia. Trzon dolny termometru jest tak długi że cała skala widoczna jest ponad naczyniem *k*, w którem odbywa się zamarzanie. Objętość dolnej części termometru i naczynia *k* jest tak dobrana, że w ostatniem mieścić się może 6·5—7 cm^3 płynu badanego. Naczynie chłodzące jest większych rozmiarów i zaopatrzone w dwa otwory z przykrywami, przez które wrzucać można kawałki lodu. *K'* jest naczynko napełnione alkoholem przeznaczone do szybkiego ochłodzenia naczynka *k* wraz z płynem badanym do temperatury bliskiej punktu zmarznięcia. Mieszadło *R* przeznaczone jest do mieszania płynu chłodzącego, a syfon *H* do usuwania nadmiernej cieczy. Manipulację tym aparatem Asher opisuje jak następuje:

1. Naprzód daje się do naczynia zewnętrznego mieszaninę chłodzącą, mianowicie *a)* 3 części drobnego lodu, 1 część soli kuchennej i tyle wody, aby temp. wynosiła —3°; albo *b)* 18% roztwór soli kuchennej, do którego dodaje się kawałki lodu, utrzymując całość w ciągłym ruchu zapomocą mieszadła.

2. Naczynko *k* napełnia się na ściance do znaku uwidocznionego czystą wodą destylowaną, pozbawioną powietrza przez gotowanie, wkłada termometr i mieszadło platynowe *R'*. Termometr nie powinien dotykać się dna naczynka, a mieszadło nie powinno przy puszczeniu w ruch trzeć się o ścianki naczynia.

3. Wodę ochładza się, wkładając naczynko *k* do mieszaniny chłodzącej do 0°, szybko osusza z zewnątrz i umieszcza w szerszej rurce *M*. Przestrzeń pomiędzy obiema rurkami odgrywa rolę chłodzącego płaszcza powietrznego.

4. Mieszadło powinno wykonywać ruchy prawidłowe, do kontroli służyć może metronom; w sekundzie powinno wykonywać dwukrotne ruchy pionowe. Woda oziębia się poniżej punktu zamarzania, a zamarzanie powoduje się wrzuceniem kryształka lodowego wówczas gdy temp. wyniesie —0·5. Z chwilą zamarzania termometr podnosi się początkowo szybko, potem powolniej, wreszcie osiąga stan najwyższy, który zachowuje przez dłuższy czas. Stan ten odczytuje się, uprzednio uderzywszy zlekka termometr palcem.

5. Płyn badany, znajdujący się w drugiej rurce, przebywa tymczasem w rurce chłodzącej *K'*; po włożeniu termometru

i mieszadła umieszcza się ją w otworze *M* i manipuluje dalej, jak pod 4. Z pomocą łupy można odczytać temp. z dokładnością 0·001—0·002°.

Zamiast zwykłego termometru, wskazującego 0.01°, można posługiwać się także termometrem B e c k m a n n a ze zmiennym punktem zerowym. W krioskopji nie odgrywa on jednak większej roli, natomiast okazał się bardzo praktycznym w ebuljoskopji.

Ażeby rezultaty badania krioskopowego były możliwie dokładne, należy zachować następujące warunki: 1) temperatura kąpieli chłodzącej nie powinna być dużo niższa, niż punkt zamarzania badanego płynu; 2) stosować dostateczne iłości badanego płynu, co najmniej tyle, aby naczynko termometru i bezpośrednio przylegające części kapilary rtęciowej były otoczone płynem.

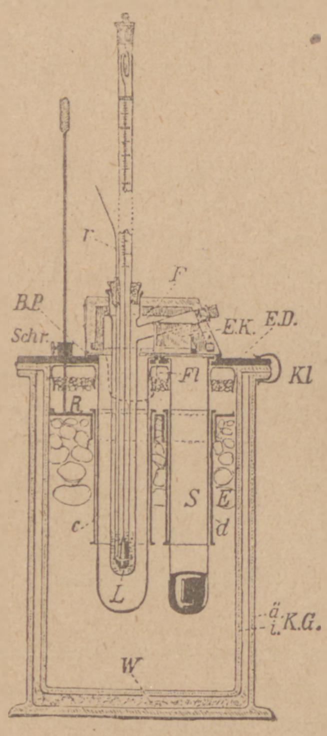


Fig. 29.

Praktyczny krioskop opisał także D e c k h u y z e n [1]) (fig. 29); składa on się z następujących części. Do zewnętrznego naczynia szklannego o pojemności 5 litrów *(a'')* dopasowano drugie *(i)* nieco mniejsze, spoczywające na poprzedniem zapomocą płaskiej szlifowanej krawędzi. Pomiędzy ściankami obu naczyń znajduje się izolująca warstwa suchego powietrza. Wewnętrzne naczynie zamyka gruba płyta ebonitowa *(E D)*, w której znajdują się dwa otwory; w jednym z nich umieszczono probówkę *S* z małą ilością rtęci, a w drugim nieco szerszą probówkę *(L)*, odgrywającą rolę chłodnicy powietrznej. Składa się ona z dwóch epruwetek stopionych z sobą koncentrycznie; powietrze pomiędzy ściankami epruwetek usunięto przez ewakuację (naczynie D e w a r a). Płyn chłodzący można mieszać zapo-

[1]) B i o c h e m Zeitschr. **11**, 346 (1908).

mocą mieszadła *R*, składającego się z niklowej siatki, w której znajdują się dwie krótkie rurki niklowe, przez które przechodzą dwie dłuższe *c* i *d*, mające na celu uniemożliwienie zetknięcia się kawałków lodu bezpośrednio z naczynkami *L* i *S*. Rurka, w której odbywa się zamarzanie badanego płynu zaopatrzona w boczną rurkę, służącą do wprowadzenia kryształków skrzepniętego rozpuszczalnika, umocowana jest w drewnianej, z dwu części składającej się komorze *F*, wyłożonej blachą miedzianą i zaopatrzoną dwoma okienkami szklannemi. Ułożenie otworów w pokrywie *E D* jest tak dobrane, że gdy podniesie się komorę *F* wraz z naczyniem chłodzonem i obróci o 180°, ta ostatnia może być usunięta do *S* lub odwrotnie do *L*. Małe

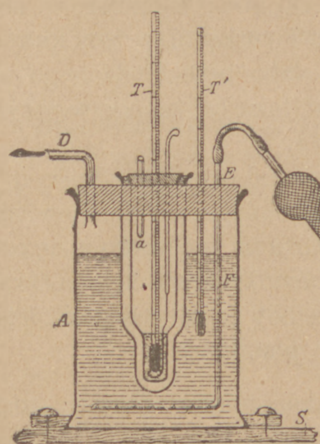


Fig. 30.

mieszadło *r* zrobione jest z fiszbinu, do którego przymocowano kółko z drutu platynowego. Manipulowanie tym aparatem jest analogiczne do poprzednio opisanego. Nadaje się on zwłaszcza do wykonywwnia pomiarów serjami.

Szczególnie polecenia godny jest krioskop Guye'a i Bogdana[1]), przeznaczony dla małych ilości płynów (1—1·5 cm³) uwidoczniony na fig. 30.

Cały przyrząd umieszczony jest na podstawce drewnianej. Naczynie chłodzące, cylindrycznej postaci, *A* ma pojemność

[1]) Journ. de Chimie phys. **1**, 379 (1903); por. też Burian i Drucker, Centralbl. f. Physiol. **23**, 722 (1909):

100 cm³ i przymocowane jest do podstawy *S*. Przykrywa *E* posiada cztery otwory: w środkowym tkwi krioskopowa rurka; przez drugi przechodzi rurka *D*, której wylot znajduje się pod pokrywą; przez trzecią rurkę *F*, posiadającą w dolnym końcu szereg otworów, przepuszcza się powietrze, suszone zapomocą $CaCl_2$, umieszczonego w rurce *G*. W ten sposób powoduje się parowanie eteru, znajdującego się w *A*, a tem samem ochładzanie całości; przez czwarty wreszcie otwór wprowadza się zwykły termometr *T'*. *T* oznacza dokładny termometr na którym można odczytywać z pomocą lupy dokładnie 0·002—0·003°[1]), długość 1° skali wynosi 2·7 cm. Naczynko krioskopowe jest u dołu zwężone, jak uwidacznia rysunek; w najwęższej części średnica jego wynosi 14 mm; zaopatrzone ono jest wreszcie w platynowe mieszadło i rurkę *a*, przez którą wprowadza się kryształek lodowy do słabo przechłodzonego płynu badanego. Zresztą manipulacja jest taka sama, jak w przypadku zwykłego krioskopu Beckmanna.

b) Do pośrednich metod oznaczania ciśnienia osmotycznego należą też t. zw. metody biologiczne, mianowicie plazmolityczna de Vriesa, metoda oparta na zachowaniu się czerwonych ciałek krwi Hamburgera i hemokrytowa metoda Gryma i Undina. W badaniach moczu metody te nie odegrały roli i dlatego opis ich w niniejszym tomie pomijamy.

IV. Oznaczenie stanu cząsteczkowego roztworów zapomocą przewodnictwa elektryczności.

Jak wiadomo (por. wyżej) roztwory elektrolitów nie są posłuszne zasadniczym prawom ciśnienia osmotycznego van t'Hoffa. Zarówno prężność pary, jak i obniżenie punktu zamarzania tych roztworów nie zgadzają się z teoretycznie na zasadzie praw obliczonemi wartościami. W przypadku roztworów soli kuchennej n. p. otrzymujemy następujące zestawienie:

Roztwór o koncentracji cząsteczkowej 0·0019 Na Cl powinien wywierać ciśnienie osmotyczne $P = 22{\cdot}43 \times 0{\cdot}0019 = 0{\cdot}0426$ atm. w temp. 0°, albo w temp. 12° według wzoru: $P = P_0\ (1 + \alpha t)$.

[1]) Termometry takie wyrabia firma Goetze w Lipsku. Por. Burian i Drucker, Centralbl. f. Physiol. 23, 772 (1909).

$$P = \frac{273 + 12}{283} \cdot 0{\cdot}0426 = 0{\cdot}0426 \cdot 1{\cdot}043 = 0{\cdot}0444 \text{ atm},$$

albo wyrażając w mm rtęci $P = 0{\cdot}0444 \cdot 760 = 33{\cdot}74$ mm Hg, podczas gdy zapomocą bezpośredniego pomiaru otrzymano 58·9 mm Hg. Podobną niezgodność zauważymy, porównywając faktycznie stwierdzane podwyższenia punktu wrzenia lub obniżenia punktu krzepnięcia roztworów z teoretycznie obliczonemi.

Roztwór zawierający 1 cząsteczkę gramową Na Cl wre o 0.965° wyżej, aniżeli woda, podczas gdy według wzoru $\Delta = \frac{kp}{M}$ oblicza się 0·52°.

Obniżenie punktu krzepnięcia tego roztworu faktycznie wynosi 3·51°, podczas gdy według wzoru $\Delta = \frac{kp}{M}$ oblicza się 1·85°C.

Zestawiając wymienione tu trzy przykłady otrzymamy, że stosunek faktycznie otrzymanych wartości do teoretycznie obliczonych jest mniej więcej ten sam:

(P) ciśnienie osmotyczne	58·9 : 33·74	= 1·74 : 1
(Δ') podwyższenie p. wrzenia	0·965 : 0·52	= 1·85 : 1
(Δ) obniżenie p. krzepnięcia	3·51 : 1·85	= 1·90 : 1
	czyli średnio	1·83 : 1

W porównaniu zatem z ciałami nieprzewodzącemi w roztworach prądu elektrycznego, jak n. p. z cukrem, cząsteczka soli kuchennej powoduje we wszystkich powyższych przypadkach efekt 1·83 razy większy. Spółczynnik ten nazwano *i*. Znaczenie jego fizyczne wyjaśnił Arrhenius. Według poglądu tego badacza elektrolity ulegają w wodnych roztworach mniej lub więcej całkowitej dysocjacji na jony, które osmotycznie odgrywają taką samą rolę, jak cząsteczki. Gdyby dysocjacja chlorku sodowego była w stężeniu, uwzględnionem w powyższych przykładach, całkowita, to wobec zjawienia się na skutek dysocjacji dwa razy większej ilości cząsteczek (NaCl rozpada się bowiem na dwa jony), wartości P, Δ' i Δ byłyby dwa razy większe, aniżeli teoretycznie obliczone. Okoliczność, że tak nie jest, świadczy, że dysocjacja chlorku sodowego w uwzględnionem stężeniu nie jest kompletna, że część tej soli istnieje w roztwo-

rze w postaci cząsteczek NaCl, a nie jonów Na^{+} i Cl^{-}. Jeżeli przez m oznaczymy ilość nierozłożonych cząsteczek, a n ilość cząsteczek rozłożonych na jony i uwzględnimy, że ilość jonów powstających z owych n cząsteczek zależy od ich składu, to oznaczając przez k ilość jonów, wytwarzających się z każdej cząsteczki (k dla NaCl = 2, dla $FeCl_3$ = 4 i t. d.) otrzymamy:

$$i = \frac{m + kn}{m + n}.$$

Spółczynnik i, zwany spółczynnikiem dysocjacji, wyraża n. p. w odniesieniu do osmotycznego ciśnienia, w jakim stosunku stoi faktycznie znalezione ciśnienie do tego, któreby charakteryzowało roztwór, gdyby cząsteczki nie znajdowały się w stanie dysocjacji. Można go wyznaczyć zapomocą kilku metod; jednę z nich poznaliśmy już wyżej. Inna polega na związku istniejącym pomiędzy spółczynnikiem i a „stopniem dysocjacji“ α, t. j. stosunkiem ilości zdysocjowanych cząsteczek do ilości niezdysocjowanych cząsteczek; związek ów wyraża się przez równanie:

$$i = k\alpha + (1 - \alpha), \quad \text{albo} \quad i = 1 + (k - 1)\,\alpha,$$

gdzie k oznacza ilość jonów, na jaką rozpaść się może cząsteczka danego elektrolitu. Konkretny przykład wyjaśni zastosowanie tych stosunków. Zadanie brzmi: jakie jest ciśnienie osmotyczne roztworu 9‰ soli kuchennej w temp. 9°, jeżeli wiadomo, iż $\alpha = 0{\cdot}818$?

Rozwiązanie: 1) $i = 1 + (2 - 1)\,0{\cdot}818 = 1{\cdot}818$;

2) roztwór 9‰ soli kuchennej zawiera $\frac{9}{58{\cdot}5}$[1]) $= 0{\cdot}153$ moli, a zatem teoretycznie powinien wywierać ciśnienie osmotyczne

$$P = 0{\cdot}153 \,.\, 22{\cdot}43 = 3{\cdot}43 \text{ atm.},$$

w rzeczywistości jednak wynosi ono $P = 3{\cdot}43 \times 1{\cdot}818 = 6{\cdot}24$.

Pierwsza wspomniana metoda oznaczania spółczynnika i ma bardzo rozległe zastosowanie, warunkuje jednak znajomość spółczynnika α, którego oznaczeniem obecnie się zajmiemy. Roztwory wodne przewodzą prąd elektryczny tylko wówczas, gdy zawierają jony i tem lepiej, im więcej jonów jest obecnych.

---

[1]) 58·5 = masie cząsteczkowej soli kuchennej.

Miarą zatem postępu elektrolitycznej dysocjacji cząsteczek będzie przewodnictwo elektryczności danego roztworu, przyczem, ponieważ transport elektryczności odbywa się na jonach poruszających się wewnątrz płynu, nie bez wpływu będzie temperatura płynu, tarcie jonów o środowisko (rozpuszczalnik), obecność nieelektrolitów i koloidów i swoista ruchliwość poszczególnych jonów, czyli t. zw. prędkość wędrówki jonów.

Przewodnictwo elektryczności płynów oznacza się, mierząc opór stawiany przez nie prądowi elektrycznemu, który wyraża się w jednostkach zwanych **ohmami**. Przewodnictwo jest odwrotnością oporu. „Przewodnictwem właściwem“ K nazywamy przewodnictwo wyrażone w ohmach warstwy cylindrycznej płynu o podstawie 1 cm^2 i wysokości 1 cm. Za jednostkę zaś przewodnictwa przyjmuje się przewodnictwo roztworu, który w warstwie cylindrycznej o podstawie 1 cm^2 i wysokości 1 cm posiada opór 1 ohma. Ogólnie zatem

$$K = \frac{l}{f}\,\frac{1}{w},$$

gdzie w wyraża opór w ohmach, l odległość elektrod, a f powierzchnie elektrod w cm^2. Ponieważ eksperymentalne oznaczenie K i f przedstawia trudności, posługujemy się przy wyznaczeniu K t. zw. pojemnością oporową (C) naczynia z elektrodami, w którem zamierzamy wykonać pomiar przewodnictwa. W tym celu w naczyniu tem mierzymy opór w_1 płynu o znanem przewodnictwie K_1 i otrzymujemy C, gdzie $C = w_1 K_1$. Znając zatem dla danego naczynia z elektrodami raz na zawsze C można oznaczyć K dla każdego płynu, mierząc w, gdyż:

$$K = \frac{C}{w}.$$

Oprócz definicji przewodnictwa właściwego ważne są definicje przewodnictwa równoważnikowego i cząsteczkowego.

Przewodnictwem równoważnikowem nazywamy takie, które posiada płyn zawierający gramowy równoważnik elektrolitu pomiędzy elektrodami, znajdującemi się w odstępie 1 cm. Cząsteczkowe zaś przewodnictwo powodowane jest w analogicznych warunkach wówczas, gdy pomiędzy elektrodami znajduje się gramowa cząsteczka elektrolitu. Przewodnictwo równoważnikowe

wyrazi się w razie, gdy w 1 cm³ znajduje się η równoważników przez $\lambda = \frac{K}{\eta}$.

Praktycznie oznacza się opór w roztworów zapomocą mostka Wheatstona, według metody Kohlrauscha:

$$w = R\frac{a}{b}.$$

R oznacza opór reostatu, a i b odcinki, na które należy podzielić drut mostka Wheatstona, ażeby uzyskać minimum szmeru w telefonie.

Ponieważ $K = \frac{C}{w}$, więc otrzymamy $K = \frac{C}{R\frac{a}{b}}$ i $\lambda = \frac{1}{\eta}\frac{C}{R}\frac{b}{a}$ jako wyraz dla przewodnictwa równoważnikowego.

Wyżej zaznaczono, że przewodnictwo wogóle, a zatem i cząsteczkowe, jest proporcjonalne do stopnia dysocjacji α, czyli:

$$\lambda_v = k\alpha,$$

gdzie λ_v oznacza przewodnictwo cząsteczkowe przy rozcieńczeniu v t. j. gdy w objętości v znajduje się cząsteczka gramowa, a k spółczynnik stosunkowy. W miarę wzrostu rozcieńczenia coraz większa ilość cząsteczek ulega dysocjacji, wreszcie procesowi temu ulegną wszystkie i $\alpha = 1$, przewodnictwo wówczas osiągnie maximum i oznacza się λ_∞, mamy zatem:

$$\lambda_\infty = k\alpha = k \cdot 1 = k,$$

$$\text{czyli} \quad \lambda_v = \lambda_\infty \alpha, \quad \text{albo} \quad \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}.$$

Z wzoru ostatnio przytoczonego można więc obliczyć spółczynnik α głównie nas interesujący, charakteryzujący stan cząsteczkowy rozpuszczonego ciała wówczas, gdy równoważnik gramowy rozpuszczono w objętości v rozpuszczalnika. Wartość λ_v oznacza się eksperymentalnie jak powyżej naszkicowano, λ_∞ zaś składającą się z sumy przewodnictw anjonów i katjonów ($\lambda_\infty = l_k + l_a$) wyznaczył Kohlrausch dla wielkiego szeregu ciał; z pośród tych wartości przytaczamy następujące najważniejsze, oznaczone w temp. 18°C:

$l_k \ldots H^+$ 318, K^+ 65·3, NH_4^+ 64·2, $\frac{1}{2}\, Ba^+$ 57·3, Ag^+ 55·7,
$\frac{1}{2}\, Sr^+$ 54, $\frac{1}{2}\, Ca^+$ 53, $\frac{1}{2}\, Mg^+$ 49, Na^+ 44·4.

$l_a \ldots OH^-$ 174, $\frac{1}{2}\, SO_4^-$ 69·7, Cl^- 65·9, NO_3^- 60·8.

Sposób wyzyskania tych danych uprzystępni następujący przykład. Ile wynosi α dla roztworu soli kuchennej, której $\lambda_v = 93$ w temp. 18°? Ponieważ l_k jonu sodowego w 18° wynosi 44·4, a l_a jonu chlorowego 65·9, więc $\lambda_\infty = 44{\cdot}4 + 65{\cdot}9 = 110{\cdot}3$, a $\alpha = \frac{93}{110{\cdot}3} = 0{\cdot}84$, czyli w badanym roztworze soli kuchennej 84% cząsteczek soli kuchennej znajduje się w stanie jonowym.

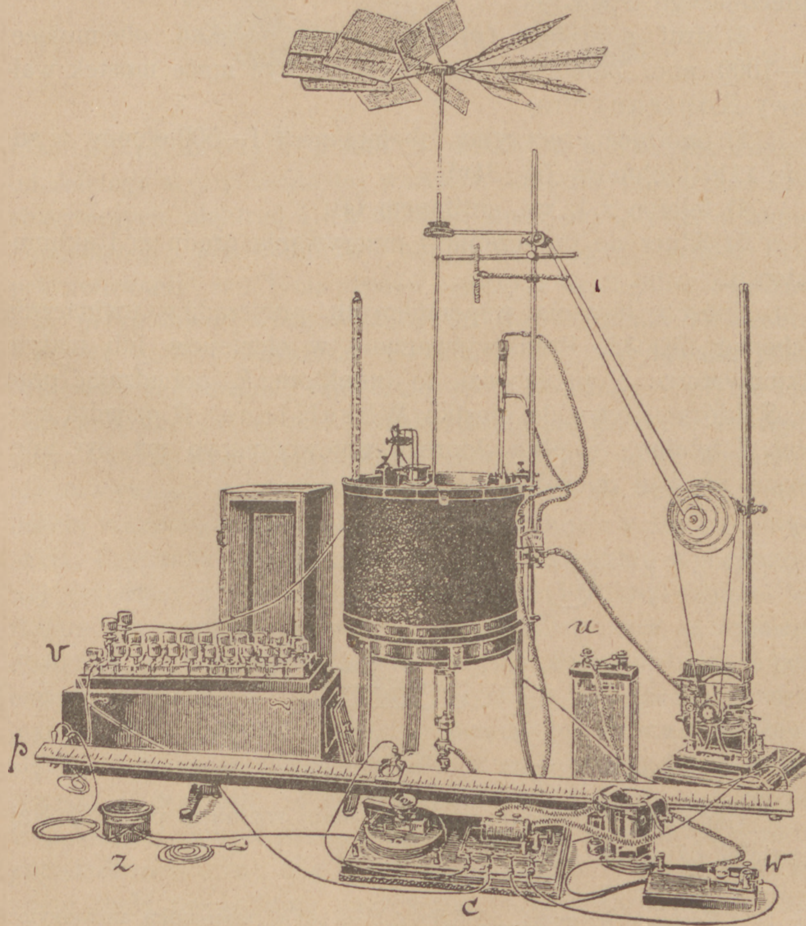


Fig. 31.

W celu eksperymentalnego zrealizowania równania

$$\lambda = \frac{1}{\eta} \frac{C}{R} \frac{b}{a}$$

potrzebne są następujące przyrządy (por. ryc. 31.)[1]):

1) termostat wodny Ostwalda, do którego zanurza się naczynko oporowe, zawierające badany płyn; płomień reguluje się automatycznie. Wodę termostatu miesza się zapomocą mieszadła puszczonego w ruch motorkiem powietrznym lub elektrycznym, albo wreszcie zapomocą prądu ciepłego powietrza, uderzającego o wiatrak;

2) drut mierniczy (*p*), rozpostarty na skali, obejmującej 0—1000 mm. Zamiast niego, używany być może mostek walcowy Kohlrauscha;

3) opornica precyzyjna, obejmująca 0·1—500 ohmów w sumie 1111·1 ohmów (fig. 31v);

4) telefon z t. zw. antifonem (*z*);

5) Klucz do puszczania i przerywania prądu *w* i akumulator *u*.

Sposób łączenia wspomnianych przyrządów uwidacznia schemat fig. 32. Prąd wytwarzany w elemencie lub małym akumulatorze *S* przechodzi do induktora *P*, pobudzając prąd w *S*, który spływa do mostka Wheatstona. *R* oznacza reostat, *T* telefon, *w* płyn, którego przewodnictwo ma być mierzone, *ab* drut mierniczy, *d* kontakt.

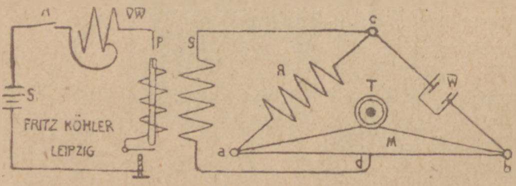


Fig. 32.

Używane naczynka oporowe mają rozmaite postaci. Najczęściej używane przedstawia fig. 33.

[1]) Rysunek pochodzi z katalogu Köhlera, mechanika uniwersyteckiego w Lipsku; uwidoczniono na nim wszystkie przyrządy potrzebne do oznaczania λ metodą Kohlrauscha.

Mając powyższe przyrządy w komplecie, oznaczamy przedewszystkiem pojemność oporową naczynka z elektrodami; do-

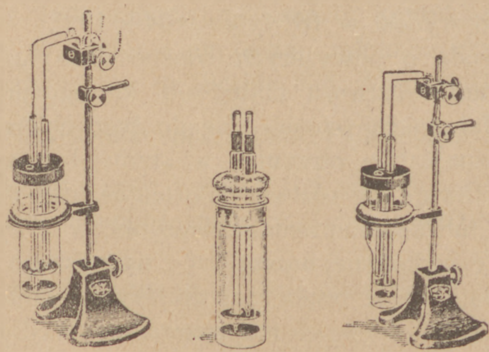


Fig. 33.

kładność późniejszych pomiarów zależy w pierwszym rzędzie od ścisłego wyznaczenia tej wartości. Zależnie od wielkości zastosowanych elektrod i ich odstępu stosujemy płyny, o znanej koncentracji i przewodnictwie mniej lub więcej stężone. Przy przygotowaniu zaś tych płynów należy z szczególną ostrożnością przygotować wodę służącą do rozpuszczenia elektrolitu. Nernst poleca oczyszczać zwykłą wodę destylowaną przez częściowe zamrażanie; zanieczyszczenia pozostają w płynie nieskrzepniętym. Najczęściej jednak stosuje się proceder następujący: zwykłą wodę destylowaną laboratoryjną, która normalnie nie zawiera ani śladów soli kuchennej, zadaje się wapnem i małą ilością nadmanganianu potasowego i destyluje z kolby z dobrego szkła. Uzyskaną parę kondensuje się w starannie wyczyszczonej chłodnicy z najlepszej porcelany, a przekrop zbiera we flaszce porcelanowej (polecane naczynia platynowe są zapewne dostępne, ze względu na wielki ich koszt, tylko nielicznym pracowniom). Woda w ten sposób uzyskana najczęściej zawiera jeszcze ślady amonjaku; pragnąc usunąć ten ostatni, przelewa się ją do kolby destylacyjnej, zadaje małą ilością kwasu fosforowego i destyluje ponownie. Destylację należy wykonywać w pokoju o powietrzu czystem, zwłaszcza wolnem od gazów, jak siarkowodór lub t. p. Uzyskana wreszcie woda zawsze zawiera ślady bezwodnika węglowego, którym się zanieczyszcza pod wpływem powietrza. W celu usunięcia go przepuszcza się

przez wodę zapomocą rurki porcelanowej lub platynowej przez kilka godzin prąd zupełnie czystego powietrza (uwolnionego od CO_2). W ten sposób postępując można otrzymać wodę, której przewodnictwo wynosi w 18° tylko $0{\cdot}04 \times 10^{-6}$.

Mając wodę o powyższych własnościach, przystępujemy do przygotowania roztworu takiej soli, którego przewodnictwo jest znane. Najczęściej stosuje się do tego chlorek potasowy, sól, którą można łatwo otrzymać w stanie bezwzględnej czystości. Przygotowuje się roztwory normalne, dziesiątonormalne, pięćdziesiąto- lub setnonormalne. Naczynia, w których rozpuszczanie ma być wykonane, muszą być z najlepszego szkła. Przed użyciem poddaje się je przez czas dłuższy działaniu pary, która usuwa z powierzchni części rozpuszczalne. Według pomiarów Kohlrauscha (1900) roztwory chlorku potasowego mają następujące przewodnictwa:

n KCl	w t = 18°	— 0·0982700
$^1/_{10}$ *n* KCl	„	0·0112030
$^1/_{10}$ *n* KCl	„	0·0023992
$^1/_{100}$ *n* KCl	„	0·0012243

Elektrody platynowe naczynka oporowego należy pokryć warstewką czerni platynowej, co się uskutecznia w sposób następujący. Elektrody przemywa się naprzód kwasem azotowym i alkoholem, potem ługiem sodowym i wodą i, nie dotykając palcami, umieszcza w 3% roztworze wodnym chlorku platynowego, zadanym 0·025% octanu ołowiawego. Następnie przepuszcza się prąd z dwóch akumulatorów, bacząc na to, aby ilość gazu wydzielająca się podczas działania prądu była tylko mierna. Kierunek prądu zmienia się od czasu do czasu w celu pokrycia obu elektrod czernią. Platynowanie jest zwykle ukończone po 5—10 minutach. W celu usunięcia przylegających cząstek chlorku platynowego i octanu ołowiawego przepłókuje się wreszcie elektrodę przez dłuższy czas wodą.

Teraz możemy przystąpić do wyznaczenia pojemności oporowej naczynka. Następujący przykład[1]) pomiaru dostatecznie wyjaśnia praktyczne postępowanie. Naczynko napełniono 0·1 *n* roztworem chlorku potasu i umieszczono w termostacie utrzy-

[1]) Osmotischer Druck u. Jonenlehre etc. H. I. Hamburger. Wiesbaden 1903.

manym w temp. 15°. Przewodnictwo właściwe tego roztworu jest według niżej przytoczonej tabelki około 0·0105. Po uskutecznieniu wszystkich potrzebnych połączeń włączamy zapomocą reostatu opór 100 ohmów i poruszamy kontakt na drucie tak długo, dopóki w telefonie nie nastąpi minimum szmeru. Stwierdzono, że nastąpiło to na liczbie 535. Z tabeli Obacha (por. strona 58) odczytujemy spółczynnik 1·1505 czyli $\left(\frac{535}{1000-535}\right)$. Ponieważ włączony opór wynosił 100, więc $w = 100 \times 1{\cdot}1505 = 115{\cdot}05$. Zatem pojemność oporowa $C = K.w = 0{\cdot}0105 \times 115{\cdot}05 = 1{\cdot}208$.

Dla kontroli włącza się jeszcze inne opory reostatu, n. p.:

opór reostatu	stan kontaktu na mostku	spółczynnik według Obacha	w
100	535	1·151	115·1
110	511·5	1·047	115·2
115	500·5	1·002	115·2
120	790·5	0·962	115·4
		średnio	115·2

czyli $C = 0{\cdot}0105 \times 115{\cdot}2 = 1{\cdot}21$.

Opory reostatu należy tak dobierać, aby kontakt znajdował się o ile możności w pośrodku drutu mostka.

Przewodnictwa właściwe roztworów normalnych chlorku potasu do wyznaczania pojemności oporowej.

Temp.	KCl normalny	KCl 1/10 norm.	KCl 1/50 norm.	KCl 1/100 norm.
0°	0·06541	0·00715	0·001521	0·000776
2°	0·06886	0·00757	0·001612	0·000824
4°	0·07237	0·00800	0·001705	0·000872
6°	0·07593	0·00844	0·001800	0·000921
8°	0·07954	0·00888	0·001896	0·000970
10°	0·08319	0·00933	0·001994	0·001020
12°	0·08689	0·00979	0·002093	0·001070
14°	0·09063	0·01025	0·002193	0·001121
16°	0·09441	0·01072	0·002294	0·001173
18°	0·09822	0·01119	0·002397	0·001225
20°	0·10207	0·01167	0·002501	0·001278
22°	0·10594	0·01215	0·002606	0·001332

Wreszcie podajemy konkretny przykład wyznaczania przewodnictwa krwi w naczyniu o pojemności oporowej $C = 1{\cdot}21$.

	Opór reostatu	stan kontaktu	spółczynnik z tabelki Obacha	opór krwi $R \times \frac{a}{b}$
	100	722	2·597	259·7
	260	499	0·996	259·0
	260	499	0·996	259·0
po wymieszaniu krwi	260	497	0·988	256·9
po wymieszaniu krwi	250	507	1·028	257·0
			średnio z 2 ostatnich pomiar.	257·0

Przewodnictwo właściwe $= \frac{C}{R} \times \frac{b}{a}$ w 15° $=$

$$= \frac{1{\cdot}21}{257} = 0{\cdot}0048 = 40 \times 10^{-4}.$$

Przykład oznaczenia przewodnictwa moczu.

1. Wyznaczenie pojemności oporowej naczynka w temp. 21°

$C = K$ (przewodnictwo właściwe $\frac{n}{10}$ KCl w 21°) $\times\, w$ (właściwy opór roztworu w naczyniu)

a) Przewodnictwo właściwe $\frac{n}{10}$ KCl w 18°C $= 0{\cdot}01119$

" " " " 20°C $= 0{\cdot}01167$

Różnica przewodnictwa dla każdego stopnia oblicza się według wzoru:

$$\frac{K_2 - K_1}{t_2 - t_1},$$

czyli w naszym przypadku

$$\frac{0{\cdot}01167 - 0{\cdot}01119}{20-18} = \frac{0{\cdot}00048}{2} = 0{\cdot}00024.$$

Przewodnictwo wzmaga się zatem dla 1° o 0·00024, czyli przewodnictwo właściwe $\frac{n}{10}$ KCl w 21°C wynosi

$$0{\cdot}01167 + 0{\cdot}00024 = 0{\cdot}01191.$$

b) Wyznaczenie przewodnictwa $\frac{1}{10}n$ KCl w naczynku oporowem:

$$w = \frac{a}{b} R \text{ Ohmów}$$

Opór reostatu	stan kontaktu	spółczynnik tabelki Obacha	opór $\frac{1}{10}n$ w KCl
100	485	0·9417	94·17
80	541	1·1786	94·28
90	512	1·0492	94·42
		średnio	94·29

zatem ponieważ $C = K.w$, otrzymamy $C = 0{\cdot}01191 \times 94{\cdot}3 = 1{\cdot}123$.

2. Wyznaczenie przewodnictwa moczu:

$$K = \frac{C \text{ (pojemność opor. naczynka)}}{w \text{ (opór moczu).}}$$

Opór reostatu	stan kontaktu	spółczynnik z tabelki Obacha	opór moczu
40	490	0·9608	38·432
50	435	0·7699	38·495
30	562	1·2831	38·493
		średnio	38·473

$$K_{21} = \frac{C}{w} = \frac{1{\cdot}123}{38{\cdot}47} = 0{\cdot}0292 = 292 \times 10^{-4}.$$

Tabela Obacha

do obliczania stosunku:

$$\frac{a}{b} = \frac{a}{1000-a}$$ [1]).

a	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
0	0·0000	0·1111	0·2500	0·4286	0·6667	1·0000	1·500	2·333	4·000	9·00
1	0010	1123	2516	4306	6694	1·0040	1·506	2·344	4·025	9·10
2	0020	1136	2531	4327	6722	1·0080	1·513	2·356	4·051	9·20
3	0030	1148	2547	4347	6750	1·0121	1·519	2·367	4·076	9·31
4	0040	1161	2563	4368	6779	1·0161	1·525	2·378	4·102	9·42
5	0050	1173	2579	4388	6807	1·0202	1·532	2·390	4·128	9·53
6	0060	1186	2594	4409	6835	1·0243	1·538	2·401	4·155	9·64
7	0070	1198	2610	4430	6863	1·0284	1·545	2·413	4·181	9·75
8	0081	1211	2626	4451	6892	1·0325	1·551	2·425	4·208	9·87
9	0091	1223	2642	4472	6921	1·0367	1·558	2·436	4·236	9·99
10	0·0101	0·1236	0·2658	0·4493	0·6949	1·0408	1·564	2·448	4·263	10·11
11	0111	1249	2674	4514	6978	1·0450	1·571	2·460	4·291	10·24
12	0121	1261	2690	4535	7007	1·0492	1·577	2·472	4·319	10·36
13	0132	1274	2706	4556	7036	1·0534	1·584	2·484	4·348	10·49
14	0142	1287	2723	4577	7065	1·0576	1·591	2·497	4·376	10·63
15	0152	1299	2739	4599	7094	1·0619	1·597	2·509	4·405	10·76
16	0163	1312	2755	4620	7125	1·0661	1·604	2·521	4·435	10·90
17	0173	1325	2771	4641	7153	1·0704	1·611	2·534	4·464	11·05
18	0183	1337	2788	4663	7182	1·0747	1·618	2·546	4·495	11·20
19	0194	1351	2804	4684	7212	1·0790	1·625	2·559	4·525	11·35
20	0·0204	0·1364	0·2820	0·4706	0·7241	1·0833	1·632	2·571	4·556	11·50
21	0215	1377	2837	4728	7271	1·0877	1·639	2·584	4·587	11·66
22	0225	1390	2853	4749	7301	1·0921	1·646	2·597	4·618	11·82
23	0235	1403	2870	4771	7331	1·0964	1·653	2·610	4·650	11·99
24	0246	1416	2887	4793	7361	1·1008	1·660	2·623	4·682	12·16
25	0256	1429	2903	4815	7391	1·1053	1·667	2·636	4·714	12·33
26	0267	1442	2920	4837	7422	1·1097	1·674	2·650	4·747	12·51
27	0277	1455	2937	4859	7452	1·1142	1·681	2·663	4·780	12·70
28	0288	1468	2953	4871	7483	1·1186	1·688	2·676	4·814	12·89
29	0299	1481	2970	4903	7513	1·1231	1·695	2·690	4·848	13·08
30	0·0309	0·1494	0·2987	0·4925	0·7544	1·1274	1·703	2·704	4·882	13·29

[1]) W powyższej tabeli setki wartości a znajdują się w górnym poziomym szeregu, a dziesiątki i jednostki w pionowym. W miejscu krzyżowania się odpowiednich szeregów odczytuje się poszukiwany spółczynnik. N. p. $a = 528$, $\frac{a}{1000-a}$ znajdziemy w miejscu krzyżowania się szeregów z nagłówkiem 500 i 28, czyli 1·1186.

a	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
30	0·0309	0·1494	0·2907	0·4925	0·7544	1·1277	1·703	2·704	4·882	13·29
31	0320	1507	3004	4948	7575	1·1322	1·710	2·717	4·917	13·49
32	0331	1521	3021	4970	7606	1·1368	1·717	2·731	4·952	13·71
33	0341	1534	3038	4993	7637	1·1413	1·725	2·745	4·988	13·93
34	0352	1547	3055	5015	7668	1·1459	1·732	2·759	5·024	14·15
35	0363	1561	3072	5038	7699	1·1505	1·740	2·774	5·061	14·38
36	0378	1574	3089	5060	7731	1·1552	1·747	2·788	5·098	14·63
37	0384	1587	3106	5083	7762	1·1598	1·755	2·802	5·135	14·87
38	0395	1601	3123	5106	7794	1·1645	1·762	2·817	5·173	15·13
39	0406	1614	3141	5129	7825	1·1692	1·770	2·831	5·211	15·39
40	0·0417	0·1628	0·3158	0·5152	0·7857	1·1739	1·778	2·846	5·250	15·67
41	0428	1641	3175	5175	7889	1·1786	1·786	2·861	5·289	15·95
42	0438	1655	3193	5198	7921	1·1834	1·793	2·876	5·329	16·24
43	0449	1669	3210	5221	7953	1·1882	1·801	2·891	5·369	16·54
44	0460	1682	3228	5244	7986	1·1930	1·809	2·906	5·410	16·86
45	0471	1696	3245	5267	8018	1·1978	1·817	2·922	5·452	17·18
46	0482	1710	3263	5291	8051	1·2026	1·825	2·937	5·494	17·52
74	0493	1723	3280	5314	8083	1·2075	1·833	2·953	5·536	17·87
48	0504	1737	3298	5337	8116	1·2124	1·841	2·968	5·579	18·23
49	0515	1751	3316	5361	8149	1·2173	1·849	2·984	5·623	18·61
50	0·0526	0·1765	0·3333	0·5385	0·8182	1·2222	1·857	3·000	5·667	19·00
51	0537	1779	3351	5408	8215	1·2272	1·865	3·016	5·711	19·41
52	0549	1792	3369	5432	8248	1·2321	1·874	3·022	5·757	19·83
53	0560	1806	3387	5456	8282	1·2371	1·882	3·049	5·803	20·28
54	0571	1820	3405	5480	8315	1·2422	1·890	3·065	5·849	20·74
55	0582	1834	3323	5504	8349	1·2472	1·899	3·082	5·897	21·22
56	0593	1848	3441	5528	8382	1·2523	1·907	3·098	5·944	21·73
57	0604	1862	3459	5552	8416	1·2573	1·915	3·115	5·993	22·26
58	0616	1876	3477	5576	8450	1·2624	1·924	3·132	6·042	22·81
59	0627	1891	3495	5601	8484	1.2676	1·933	3·149	6·092	23·39
60	0·0638	0.1905	0·3514	0·5625	0·8519	1·2727	1·941	3·167	6·143	24·00
61	0650	1919	3532	5649	8553	1·2779	1·950	3·184	6·194	24·64
62	0661	1933	3550	5674	8587	1·2831	1·959	3·202	6·246	25·32
63	0672	1947	3569	5699	8622	1·2883	1·967	3·219	6·299	26·03
64	0684	1962	3587	5723	8657	1·2936	1·976	3·237	6·353	26·78
65	0695	1976	3605	5748	8692	1·2989	1·985	3·255	6·407	27·57
66	0707	1990	3624	5773	8727	1·3041	1·994	3·274	6·463	28·41
67	0718	2005	3643	5798	8762	1·3095	2·003	3·292	6·519	29·30
68	0730	2019	3661	5823	8797	1·3148	2·012	3·310	6·576	30·25
69	0741	2034	3680	5848	8832	1·3202	2·021	3·329	6·634	31·26
70	0·0753	0·2048	0·3699	0·5873	0·8866	1·3256	2·030	3·348	6·692	33·23

a	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
70	0·0753	0·2048	0·3699	0·5873	0·8868	1·3256	2·030	3·348	6·692	32·33
71	0764	2063	3717	5898	8904	1·3310	2·040	3·367	6·752	33·48
72	0776	2077	3736	5924	8939	1·3364	2·049	3·386	6·813	34·71
73	0787	2092	3755	5949	8975	1·3419	2·058	3·405	6·874	36·04
74	0799	2107	3774	5974	9011	1·3474	2·067	3·425	6·937	37.46
75	0811	2121	3793	6000	9048	1·3529	2·077	3·444	7·000	39·00
76	0823	2136	3812	6026	9084	1·3585	2·086	3·464	7·065	40·67
77	0834	2151	3831	6051	9120	1·3641	2·096	3·484	7·130	42·48
78	0846	2165	3850	6077	9157	1·3697	2·106	3·505	7·197	44·45
79	0858	2180	3870	6103	9194	1·3753	2·115	3·525	7·264	46·62
80	0·0870	0·2195	0·3889	0·6129	0·9231	1·3810	2·125	3·545	7·333	49·00
81	0881	2210	3908	6155	9268	1·3866	2·135	3·566	7·403	51.63
82	0893	2225	3928	6181	9305	1·3923	2·145	3·587	7·475	54·56
83	0905	2240	3947	6207	9342	1·3981	2·155	3·608	7·547	57·82
84	0917	2255	3966	6234	9380	1·4038	2·165	3·630	7·621	61·50
85	0929	2270	3986	6260	9417	1·4096	2·175	3·651	7·696	65·67
86	0941	2285	4006	6287	9455	1·4155	2·185	3·673	7·772	70·43
87	0953	2300	4025	6313	9493	1·4213	2·195	3·695	7·850	75·92
88	0965	2315	4045	6340	9531	1·4272	2·205	3·717	7·929	82·33
89	0977	2330	4065	6367	9569	1·4331	2·215	3·739	8·009	89·91
90	0·0989	0·2346	0·4085	0·6393	0·9608	1·4390	2·226	3·762	8·09	99·00
91	1001	2361	4104	6420	9646	1·4450	2·236	3·785	8·174	110·1
92	1013	2376	4124	6447	9685	1·4510	2·247	3·808	8·259	124·0
93	1025	2392	4144	6474	9724	1·4570	2·257	3·831	8·346	141·9
94	1038	2407	4164	6502	9763	1·4631	2·268	3·854	8·434	165·7
95	1050	2422	4184	6529	9802	1·4691	2·279	3·878	8·524	199·3
96	1062	2438	4205	6556	9841	1·4752	2·289	3·902	8·615	249·0
97	1074	2453	4225	6584	9881	1·4814	2·300	3·926	8.709	332·3
98	1086	2469	4245	6611	9920	1·4876	2·311	3·950	8·804	499·0
99	1099	2484	4265	6639	0·9966	1·4938	2·322	3·975	8·901	999·0
100	0·1111	0·2500	0·4286	0·6667	1·0000	1·5000	2·333	4·000	9·000	∞

ROZDZIAŁ II.

Metody chemiczne

I. Analiza nieorganiczna jakościowa.

Chemja analityczna ma na celu wykrycie składu ciał złożonych lub mieszanin. Część jej t. zw. jakościowa zajmuje się wykrywaniem jedynie jakości składników, a więc przedewszystkiem pierwiastków, podczas gdy metody t. zw. ilościowej chemji analitycznej dążą do określenia stosunków ilościowych pomiędzy składnikami ciała złożonego.

Narzędziem metodycznem chemji analitycznej jest t. zw. odczynnik, ciało o składzie znanym, który reagując z ciałem badanem wytwarza nowe ciało o własnościach charakterystycznych, przez zmysły nasze łatwo dostrzegalnych. Obserwacja tych ostatnich umożliwia wnioskowanie o naturze badanego ciała. Reakcje z odczynnikami wykonywa się albo na drodze mokrej albo suchej. Droga t. zw. mokra zajmować nas będzie przeważnie; ponieważ większość ciał nieorganicznych w roztworach wodnych przewodzi prąd elektyczny, to znaczy należy do grupy t. zw. elektrolitów, więc też przeważna ilość odczynów chemji analitycznej nieorganicznej ma charakter odczynów jonowych. Następujący przykład to wyjaśni. Chlorek sodowy rozpuszczony w wodzie ulega pod wpływem elektrolityczno-dysocjacyjnej siły wody dysocjacji na jony: sodowy i chlorowy; podobnemu rozkładowi ulega w wodnym roztworze azotan srebrowy, dając jon srebrowy i NO_3. Przy zmieszaniu obu roztworów jony chlorowy i srebrowy łączą się z sobą na cząsteczkę elektrycznie obojętną, która w wodzie jest nierozpuszczalna i wydziela się przeto z płynu w postaci białego osadu:

$$Na^{+} + Cl^{-} + Ag^{+} + NO_3^{-} = Na^{+} + NO_3^{-} + AgCl.$$

Odczynnikiem zatem na jon chlorowy jest jon srebrowy. Z tego wynika, że ciała zawierające chlor, lecz nie odszczepiające go w postaci jonu, nie będą reagowały z azotanem srebrowym; chloroform n. p. z tym odczynnikiem białego osadu nie da. Chemja analityczna dąży przeto do wynalezienia charakterystycznych odczynów dla wszystkich jonów i sposobów oddzielania ich od siebie.

A. Wykrywanie katjonów.

Badanie na drodze mokrej rozpoczyna się zwykle od poszukiwania za katjonami, a więc metalami. Poszukiwanie ułatwia się znacznie dzięki okoliczności, że metale można podzielić na grupy, w łonie których poszczególne metale zachowują się wobec odczynnika w sposób analogiczny; po uskutecznieniu na takiej zasadzie rozdziału badanego materjału na grupy, przystąpić można do szczegółowego badania, umożliwiającego oddzielenie poszczególnych przedstawicieli takich grup.

Pierwsza grupa analityczna obejmuje takie metale, które dają trudno rozpuszczalne lub wcale nierozpuszczalne w wodzie chlorki i siarczki nierozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym. Kwas solny, podobnie jak siarkowodór, powodują strącenie metali tej grupy z wodnego roztworu w postaci chlorków względnie siarczków.

Do drugiej grupy należą metale, które wprawdzie strącają się z kwaśnego roztworu przez siarkowodór, ale nie strącają się przez kwas solny.

Trzecią grupę stanowią metale, których siarczki są rozpuszczalne w kwasach, lecz nierozpuszczalne w wodzie lub zasadach i takie, których siarczki, pod wpływem hydrolitycznego działania wody, przemieniają się w wodorotlenki w wodzie nierozpuszczalne.

Do czwartej grupy należą metale, których siarczki są rozpuszczalne w wodzie, węglany natomiast nierozpuszczalne, zwłaszcza w obecności chlorku amonowego.

Do piątej wreszcie grupy należy magnez, potasowce i na podobieństwo metalu zachowująca się grupa amonowa, które przez wyżej wspomniane odczynniki grupowe nie ulegają strąceniu w postaci nierozpuszczalnych osadów.

Reakcje metali grupy 5.

a) Potasowce: Potas, sód, lit (rubid, cez).

Potasowce rozkładają wodę w temperaturze zwykłej, wydzielając wodór i przemieniając się w wodorotlenki. Sole potasowców są przeważnie bezbarwne. Węglany oddziaływują alkalicznie, podobnie jak trzecio- i drugorzędne fosforany, cyjanki i borany.

Sole potasowców są stosunkowo łatwo lotne i barwią w sposób charakterystyczny nieświecące płomienie.

Potas.

W naturze występuje w sylwinie (KCl), karnalicie ($MgCl_2 . KCl + 6H_2O$), saletrze (KNO_3), skaleniu ($K_2Al_2Si_6O_{16}$). W roślinach znajduje się w postaci soli kw. organicznych, które przy spopieleniu przemieniają się w węglan potasowy.

Potas wytwarza tylko nieliczne sole trudno rozpuszczalne.

1. Kwas platynochlorowodorowy daje z roztworami stężonemi potasowemi żółty krystaliczny osad, w myśl równania:

$$H^+ + H^+ + PtCl_6^{--} + 2K^+ + 2Cl^- = K_2PtCl_6 + 2H^+ + 2Cl^-,$$

który pod mikroskopem przedstawia zbiorowisko ośmiościanów. Rozcieńczone roztwory nie dają tego osadu, można jednak przyspieszyć powstawanie jego przez pocieranie naczynia, w którem reakcja się wykonywa, pręcikiem szklannym. W wyższych temperaturach sól potasowa kw. platynochlorowodorowego ulega rozkładowi na chlor, platynę i chlorek potasu:

$$K_2PtCl_6 = 2KCl + Pt + 2Cl_2 .$$

Utworzony chlorek potasowy można wyosobnić przez ługowanie ciepłą wodą. Przesącz od platyny da z platynochlorowodorowym kwasem ponownie żółty osad K_2PtCl_6.

Reakcja powyższa zawodzi w razie obecności jodku potasowego lub cyjanku. W pierwszym przypadku wytwarza się łatwo rozpuszczalna sól kwasu platynojodowodorowego:

$$H_2PtCl_6 + 8KI = 6KCl + K_2PtI_6 + 2HI.$$

Cyjanek zaś potasu daje z odczynnikiem t. zw. sole kompleksowe rozpuszczalne.

W razie więc, gdy potas znajduje się w roztworze obok jonów jodowego lub cyjanowego, należy wstępnie do wykonania próby z kwasem platynochlorowodorowym wydzielić jod i cyjan przez odparowanie z kwasem solnym.

2. Kwas krzemofluorowodorowy powoduje w roztworze soli potasowych galaretowaty osad, trudno rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych kwasach:

$$H_2SiFl_6 + 2KCl = 2HCl + K_2SiFl_6.$$

3. Kwas nadchlorowy strąca potas w postaci nadchloranu, dość trudno rozpuszczalnego w wodzie:

$$HClO_4 + KCl = HCl + KClO_4 .$$

4. Kwas d-winny daje z solami potasu kwaśny winian potasowy trudno rozpuszczalny:

$$KCl + C_4H_6O_6 = KHC_4H_5O_6 + HCl .$$

Wytwarzający się przytem kwas solny należy usunąć przez dodanie octanu sodowego:

$$CH_3 . COONa + HCl = CH_3 . COOH + NaCl.$$

Sód.

W naturze bardzo rozpowszechniony: sól kuchenna (NaCl), termonatryt ($Na_2CO_3 + H_2O$), natryt ($Na_2CO_3 + 10H_2O$), trona ($Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$), saletra chilijska $NaNO_3$, kriolit ($AlFl_6Na_3$), albit ($Na_2Al_2Si_6O_{16}$), tynkal (boraks) ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$).

Sód wytwarza tylko jednę trudno rozpuszczalną sól, mającą zastosowanie w analitycznej chemji. Obojętne lub słabo alkaliczne roztwory soli sodowych dają z pyroantymonianem potasowym biały, krystaliczny osad, którego wydzielanie się przyspiesza znakomicie tarcie ścianek naczynia pręcikiem:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaCl = 2KCl + Na_2H_2Sb_2O_7 .$$

Reakcja powyższa jest decydującą tylko w nieobecności kwasów i soli ciężkich metali.

Kwas platynochlorowodorowy daje z jonem sodowym pomarańczowy związek łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu (różnica od potasu).

Lit.

Ten metal wykrywa się najprościej zapomocą metody spektralnej, o której jest mowa w oddzielnym rozdziale. To samo odnosi się do *rubidu* i *cezu*, pierwiastków zresztą rzadkich. Lit daje czerwoną linję emisyjną o długości fali $\lambda = 670{\cdot}8\,\mu\mu$.

b) Sole amonowe.

Amon.

Amon znajduje się w małych ilościach w postaci węglanu i azotynu w powietrzu. Grupa amonowa zachowuje się zupełnie

jak jednowartościowy metal; sole jej są izomorficzne z solami potasowemi i zachowują się naogół bardzo podobnie do tych ostatnich.

1. Kwas platynochlorowodorowy daje osad żółty, krystaliczny:

$$H_2PtCl_6 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2\,PtCl_6 + 2HCl,$$

który można łatwo odróżnić od odpowiedniego związku potasowego na tej zasadzie, że przy ogrzewaniu daje tylko platynę, a przy traktowaniu wodzianem sodowym wydziela amonjak:

$$(NH_4)_2\,PtCl_6 = 2NH_4Cl + 2Cl_2 + Pt$$
$$(NH_4)_2\,PtCl_6 + 2NaOH = Na_2PtCl_6 + 2H_2O + 2NH_3.$$

2. Wszelkie połączenia amonu wydzielają przy gotowaniu z zasadami, n. p. z wodorotlenkiem sodowym amonjak, który zdradza się charakterystyczną wonią, albo własnością czernienia papierka nasyconego azotanem rtęciawym; zachodzi przytem reakcja następująca:

$$2\begin{matrix} Hg-NO_3 \\ | \\ Hg-NO_3 \end{matrix} + 4NH_3 + H_2O =$$

$$= 3(NH_4)NO_3 + \underbrace{O\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}NH_2 - NO_2 + 2Hg}_{\text{mieszanina czarna}}.$$

W celu wykrycia minimalnych ilości amonjaku, n. p. przy badaniu wód źródlanych lub mineralnych, posługujemy się odczynnikiem N e s s l e r a, który jest roztworem alkalicznym jodku rtęciowopotasowego $(HgI_4)K_2$. Związek ten z amonjakiem wytwarza osad brunatny:

$$2\,(HgI_4)K_2 + 3KOH + NH_4OH =$$

$$= O\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}NH_2 - I + 3H_2O + 7KI.$$

W razie obecności tylko małych ilości amonjaku otrzymuje się jedynie żółte zabarwienia płynu. Odczyn ten jest tak wrażliwy, że zapomocą niego można wykryć nawet minimalne tylko ślady amonjaku.

Reakcje metali grupy 4 i magnezu

a) Wapniowce: wapń, stront, bar.

Wapniowce są pierwiastkami dwuwartościowemi; rozkładają, podobnie jak potasowce, wodę w temperaturze zwykłej. Wodorotlenki są trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo natomiast chlorowcowe związki, azotany, azotyny, octany. Węglany są w wodzie nierozpuszczalne, a przy ogrzewaniu do temperatur wysokich ulegają rozkładowi na bezwodnik węglowy i tlenek wapniowca. Trudno rozpuszczalne w wodzie są siarczany i szczawiany. Z pośród siarczanów najtrudniej rozpuszcza się siarczan baru, a z pośród szczawianów — szczawian wapnia. Sole odnośne strontu co do rozpuszczalności zajmują miejsce pośrednie pomiędzy solami baru i wapnia.

Wapń.

Wapń jest jednym z najwięcej rozpowszechnionych w przyrodzie pierwiastków. Jako węglan wchodzi w skład ważnych formacyj geologicznych. Węglan wapnia krystalizuje się albo w układzie romboedrycznym jako minerał zwany kalcytem lub spatem wapniowym, albo w układzie rombowym jako aragonit. W postaci siarczanu znajduje się w gipsie $CaSO_4 + 2H_2O$ (układ jednosymetryczny) i w anhidrycie ($CaSO_4$) (układ rombowy). Do częstszych minerałów wapnia należy apatyt $3Ca_3P_2O_8 . CaClFl$.

Reakcje.

1. Roztwór amonjaku, wolny od bezwodnika węglowego, nie daje w roztworach soli wapniowych osadu.

2. Węglan amonu daje biały osad węglanu wapniowego:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4Cl.$$

Reakcja powyższa jest do pewnego stopnia odwracalna, dlatego nie otrzyma się osadu w obecności znacznych ilości chlorku amonowego a małych węglanu amonowego.

Handlowe preparaty węglanu amonowego zawierają zwykle dwuwęglan amonowy i sól amonową kwasu karbaminowego; przez dodanie amonjaku w nadmiarze przemienia się dwuwęglan w węglan.

3. Szczawian amonu dodany do wrzącego roztworu soli wapniowych daje krystaliczny, biały osad szczawianu wapnia:

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} + CaCl_2 = 2NH_4Cl + \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca.$$

Szczawian amonu nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonym kwasie octowym, rozpuszcza się natomiast w kwasach mineralnych:

$$\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>Ca + 2HCl = CaCl_2 + (COOH)_2.$$

4. Kwas siarkowy strąca ze stężonych roztworów trudno rozpuszczalny osad siarczanu wapnia:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl.$$

Reakcję można uczulić przez dodanie alkoholu; wapń wydziela się wówczas w postaci gipsu.

5. W odróżnieniu od soli barowych, wapniowe nie dają osadu ani z roztworem gipsu, ani też chromianu sodowego.

6. Alkohol absolutny łatwo rozpuszcza zarówno chlorek, jak azotan wapniowy.

Stront.

Stront towarzyszy zwykle wapniowi, ale występuje w znacznie mniejszych ilościach. Najważniejsze minerały strontowe są: stroncjanit $SrCO_3$ i celestyn $SrSO_4$.

Reakcje strontu.

1. Amonjak nie daje, w nieobecności kwasu węglowego, osadu.

2. Węglan amonu powoduje biały osad węglanu.

3. Szczawian amonu daje osad biały, krystaliczny, w wodzie nieco łatwiej rozpuszczalny aniżeli szczawian wapnia.

4. Rozcieńczony kwas siarkowy daje osad biały.

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + SrSO_4.$$

Siarczan strontu jest trudniej rozpuszczalny w wodzie niż siarczan wapnia.

5. Roztwór gipsu powoduje po pewnym czasie w roztworach soli strontowych biały osad siarczanu strontu.

6. Chromiany potasowców nie powodują w rozcieńczonych roztworach soli strontowych osadu, a tylko w stężonych.

7. Azotan strontowy nie rozpuszcza się w alkoholu absolutnym.

Bar.

Podobnie jak stront tak i bar towarzyszy w przyrodzie wapniowi, aczkolwiek występuje tylko w małych ilościach. Do ważniejszych minerałów baru zaliczamy witeryt $BaCO_3$ i baryt lub spat ciężki $BaSO_4$.

Reakcje baru:

1. Amonjak i węglan amonowy zachowuje się względem soli barowych podobnie jak względem soli wapniowych lub strontowych.

2. Szczawian amonu daje osad szczawianu baru, który jest znacznie łatwiej rozpuszczalny, aniżeli szczawiany wapnia i strontu (jedna część rozpuszcza się w 2590 częściach wody).

3. Chromiany potasowców powodują w obojętnych roztworach soli barowych żółty osad chromianu barowego, nierozpuszczalnego w wodzie i kwasie octowym, lecz rozpuszczalnego w kwasach mineralnych. Używając zatem do strącania dwuchromianów, trzeba dodać jednocześnie octanu sodowego, aby zobojętnić wytworzony kwas mineralny:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl$$
$$2BaCl_2 + K_2CrO_7 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$$
$$CH_3 . COONa + HCl = NaCl + CH_3 . COOH.$$

4. Rozcieńczony kwas siarkowy strąca nawet z bardzo rozcieńczonych roztworów siarczan barowy:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = 2HCl + BaSO_4.$$

5. Kwas fluorokrzemowodorowy daje z solami barowemi trudno rozpuszczalny osad krystaliczny:

$$H_2SiFl_6 + BaCl_2 = 2HCl + BaSiFl_6.$$

6. Chlorek i azotan barowy są w alkoholu absolutnym nierozpuszczalne.

b) Magnez.

Połączenia magnezu należą do najwięcej w przyrodzie rozpowszechnionych. Najważniejsze minerały zawierające magnez są:

magnezyt ($MgCO_3$), dolomit $CaCO_3 . MgCO_3$, brucyt $Mg(OH)_2$, karnalit ($MgCl_2 . KCl + 6H_2O$), kizeryt ($MgSO_4 + H_2O$), sól gorzka ($MgSO_4 + 7H_2O$). Magnez zawierają także minerały grupy oliwinu. Magnez jest srebrno białym metalem rozkładającym wodę powolnie. Daje tlenek mało rozpuszczalny w wodzie. Sole magnezu są przeważnie bezbarwne i w wodzie rozpuszczalne.

Reakcje magnezu:

1. Amonjak dodany do roztworu soli magnezowych, wolnych od soli amonowych, powoduje osad biały galaretowaty wodorotlenku magnezowego; część magnezu pozostaje jednak w roztworze. W obecności soli amonowych amonjak nie strąca magnezu w temp. zwykłej, w temperaturze zaś wyższej następuje częściowe strącenie wówczas, gdy koncentracja amonjaku jest znaczna. Mamy tutaj do czynienia z reakcją odwracalną:

$$MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

W obecności dużej ilości soli amonowych reakcja odbywa się w myśl równania od strony prawej ku lewej, w obecności znacznych ilości amonjaku od strony lewej ku prawej.

Podobnie zachowują się, na co należy zwrócić szczególną uwagę, metale dwuwartościowe grupy siarczko-amonowej.

2. Wodorotlenek barowy strąca magnez w postaci wodorotlenku w nieobecności soli amonowych:

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCl_2.$$

3. Najważniejszym odczynnikiem na magnez jest fosforan sodowy; strąca on w obecności soli amonowych i amonjaku magnez jako fosforan magnezowo-amonowy, w postaci proszku krystalicznego:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4.OH = 2NaCl + MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

Z rozcieńczonych roztworów fosforan ten wydziela się dopiero po dłuższem staniu; tarcie mechaniczne ścian naczynia (pręcikiem szklannym) przyspiesza wydzielenie.

Reakcje metali grupy 3.

Do tej grupy metali należą glin, tytan, chrom, żelazo, uran, cynk, mangan, nikiel, kobalt (z rzadszych: beryl, cyrkon, tor, ytr, erb, cer, neodym, prazeodym, niob, tantal).

Glin

należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków. W naturze spotyka się najczęściej w postaci glinokrzemianów o skomplikowanym składzie, jak naprzykład następujące:

$Al \begin{cases} Si_3O_8 \equiv K_3 \\ Si_3O_8 \equiv Al \\ Si_3O_8 \equiv Al \end{cases}$	$Al \begin{cases} SiO_4 \equiv KH_2 \\ SiO_4 \equiv Al \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$	$Al \begin{cases} OH \\ SiO_4 \equiv H_3 \\ SiO_4 \equiv Al \end{cases}$
skaleń (felspat)	muskowit (mika)	kaolin

Kaolin w stanie zanieczyszczonym nosi nazwę gliny.

Do prostszych połączeń glinowych, spotykanych w naturze, należy kriolit ($AlFl_6Na_3$), ałunit $Al_3K(SO_4)_2(OH)_6$, hidrargilit $Al(OH)_3$, boksyt $Al_2(OH)_4O$, korund Al_2O_3.

Glin jest metalem białym, trójwartościowym, o wartościowości nieżmiennej, rozpuszczalnym łatwo w kwasie solnym, trudno w siarczanym, bardzo trudno w azotowym. W ługach rozpuszcza się łatwo wydzielając wodór:

$$2Al + 6KOH = 2Al(OK)_3 + 3H_2.$$

Reakcje:

1. Amonjak strąca glin w postaci galaretowatego wodorotlenku, nierozpuszczalnego zupełnie w obecności nadmiaru amonjaku:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Al(OH)_3.$$

Wodorotlenek glinu należy do ciał koloidalnych, istnieje w dwu postaciach jako rozpuszczalny, czyli t. zw. hydrosol i jako nierozpuszczalny, czyli hydrogel. Hydrosole przemieniają się przy gotowaniu zazwyczaj w hydrogele; przemiana ta w przypadku wodorotlenku glinowego uskutecznia się jedynie w obecności soli obojętnych, zwłaszcza amonowych. Chcąc więc glin w zupełności strącić, należy obok amonjaku użyć znacznych ilości chlorku amonowego.

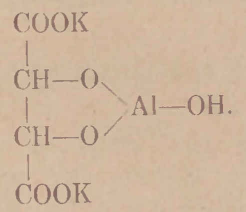
Świeżo strącony wodorotlenek glinowy rozpuszcza się łatwo w kwasach.

2. Wodorotlenki sodu lub potasu strącają również wodorotlenek glinu, który jednak w nadmiarze odczynnika łatwo ulega rozpuszczeniu, dając gliniany potasowcowe:

$$AlCl_3 + 3KOH = 3KCl + Al(OH)_3$$
$$Al(OH)_3 + 3KOH = 3H_2O + Al(OK)_3.$$

Wodorotlenek zatem glinowy w tym przypadku zachowuje się na podobieństwo kwasów. Utworzony glinian, zadany ostrożnie kwasem solnym, odtwarza wodorotlenek, który rozpuści się w nadmiarze użytego kwasu.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że powyższe odczynniki nie strącają glinu, jeżeli płyn jednocześnie zawiera kwas winny lub inne organiczne kwasy, jak jabłkowy, cytrynowy, a także węglowodany. Powodem tego jest tworzenie się łatwo rozpuszczalnego związku wodorotlenku glinowego z wspomnianemi kwasami n. p.:



W razie zatem, gdy obok soli glinowych znajdują się w płynie wyżej wspomniane organiczne substancje, należy przed badaniem na glin powyższemi i niektóremi niżej podanemi odczynnikami, rozłożyć je. Najlepiej rozkład ów uskutecznia się przez stopienie badanego ciała z mieszaniną sody i małej ilości saletry. Glin w tych warunkach wytworzy glinian, a ciała organiczne ulegną spaleniu. Stop rozpuszcza się następnie w rozcieńczonym kwasie azotowym, przyczem powstaje azotan glinowy, który w sposób normalny da reakcje soli glinowych.

3. Siarczek amonowy daje osad wodorotlenku glinowego; pierwszym produktem reakcji jest przytem siarczek glinowy, który jednak przez wodę ulega zupełnej hydrolizie:

$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S = 6NH_4Cl + Al_2S_3$$
$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

4. Octany potasowców nie dają w roztworach obojętnych i temperaturach niskich żadnego osadu z solami glinowemi. Przy gotowaniu jednak roztworu wytwarza się osad, składający się z zasadowego octanu glinowego, który przy ochłodzeniu płynu ponownie ulega rozpuszczeniu, skutkiem działania rozpuszczającego uwolnionego kwasu:

$$AlCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = 3NaCl + Al(C_2H_3O_2)_3$$

$$Al(C_2H_3O_2)_3 + 2HOH \leftrightarrows Al\begin{cases}OH\\OH\\OCOCH_3\end{cases} + 2C_2H_4O_2.$$

5. Fosforan sodowy daje w roztworach soli glinowych osad galaretowaty fosforanu glinowego:

$$2Na_2HPO_4 + AlCl_3 = AlPO_4 + 3NaCl + NaH_2PO_4.$$

Fosforan glinowy rozpuszcza się w kwasach mineralnych nie zaś w kwasie octowym, w odróżnieniu od fosforanów wapniowców i magnezu. Ług sodowy rozpuszcza go łatwo, dając glinian sodowy:

$$AlPO_4 + 6NaOH = Al(ONa)_3 + Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Chrom.

Chrom znajduje się w przyrodzie w postaci różnych rud chromowych, jak chromitu ($Cr_2O_3 . FeO$), krokoitu ($PbCrO_4$), a także jako składnik licznych krzemianów jak muskowitu, biotytu, augitu i t. d.

W stanie wolnym przedstawia chrom białą krystaliczną masę. Z tlenem wytwarza szereg tlenków CrO, Cr_2O_3, CrO_3 i Cr_2O_7, funkcjonuje zatem jako pierwiastek dwu, trój, sześcio i siedmiowartościowy.

a) Sole chromawe

pochodzą od dwuwartościowego chromu i są naogół mało trwałe. Pod wpływem tlenu powietrza szybko przechodzą w pochodne trójwartościowego chromu, czyli sole chromowe.

b) Sole chromowe

mają zabarwienie zielone lub fioletowe i dają odczyny następujące:

1. Z amonjakiem lub siarczkiem amonowym powstaje osad zielony wodorotlenku chromowego:

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Cr(OH)_3$$

$$2CrCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6HOH = 6NH_4Cl + 3H_2S + 2Cr(OH)_3,$$

który przy prażeniu przemienia się, podobnie jak wodorotlenek glinowy w odpowiedni tlenek.

2. Wodorotlenki potasowców również strącają wodorotlenek chromowy, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając zielone chrominy:

$$CrCl_3 + 3KOH = 3KCl + Cr(OH)_3$$
$$Cr(OH)_3 + 3KOH = 3H_2O + Cr(OK)_3.$$

Ostatnio sformułowana reakcja jest zresztą odwracalna. Znaczny nadmiar wody, zwłaszcza gorącej, przemienia chrominy w wodorotlenek chromowy.

3. Fosforan sodowy wytwarza zielonkawy osad fosforanu chromu, rozpuszczalny zarówno w kwasach mineralnych, jak w kwasie octowym:

$$2Na_2HPO_4 + CrCl_3 = 3NaCl + NaH_2PO_4 + CrPO_4.$$

c) Połączenia sześciowartościowego chromu

mają za podstawę trójtlenek CrO_3, krystalizujący się w czerwonych rombowych igiełkach. W wodzie rozpuszczają się one łatwo, tworząc płyn żółty, który daje po zobojętnieniu wodorotlenkiem potasowym chromian potasowy:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$
$$H_2CrO_4 + 2KOH = 2H_2O + K_2CrO_4.$$

Chromian potasowy pod wpływem kwasów przemienia się łatwo w dwuchromian $K_2Cr_2O_7$, który ma barwę pomarańczową:

$$2K_2CrO_4 + 2HCl = K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O.$$

Chromiany potasowców, podobnie jak dwuchromiany, rozpuszczają się łatwo w wodzie. Do rozpuszczalnych chromianów zaliczają sią także chromiany wapnia, strontu i magnezu. W kwasie azotowym rozpuszczają się wszystkie chromiany.

Chromiany wytwarzają się z połączeń dwu- lub trójwartościowego chromu przez działanie środków utleniających. W praktyce analitycznej na uwagę zasługują następujące przemiany: chromowe sole traktowane w alkalicznym roztworze chlorem lub podchlorynami dają chromiany; barwa zielona ulega przytem przemianie na żółtą:

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow 2Cr(OK)_3; + 4KOH + 3Cl_2 =$$
$$= KCl + 2H_2O + 2K_2CrO_4$$
$$2Cr(OK)_3 + H_2O + 3NaOCl = 3NaCl + 2KOH + 2K_2CrO_4.$$

Zupełnie analogicznie odbywa się reakcja w obecności bromu lub podbrominów.

Woda utleniona, stosowana w temperaturze wyższej w obecności wodorotlenku potasu, również utlenia sole chromowe na chromiany:

$$2Cr(OK)_3 + 3H_2O_2 = 2KOH + 2H_2O + 2K_2CrO_4.$$

Z drugiej strony przemiana chromianów w połączenia chromowe także odbywa się łatwo pod wpływem środków odtleniających, jak sole żelazawe, kwas siarkawy, siarkowodór, jodowodór, chlorowodór i t. p.

a)
$$2CrO_3 + 6FeO = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$$

$$2CrO_3 + 6FeO + 12H_2SO_4 = 12H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = \\ = 7H_2O + K_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3.$$

b)
$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S.$$

c)
$$K_2Cr_2O_7 + 6HJ + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 6J.$$

Wszystkie powyższe reakcje odbywają się prędko w temperaturach podwyższonych.

Z pośród osadowych reakcyj kwasu chromowego zwrócić należy uwagę na następujące:

1. Azotan srebrowy daje z rozpuszczalnemi chromianami nierozpuszczalny brunatno-czerwony chromian srebrowy:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2CrO_4.$$

Chromian srebrowy rozpuszcza się w amonjaku, nie rozpuszcza się zaś w kwasie octowym. Chlorowodorowy kwas rozkłada go, dając kwas chromowy i chlorek srebrowy.

Dwuchromiany dają z azotanem srebrowym dwuchromian srebrowy barwy czerwono-brunatnej, w obecności zaś octanu sodowego obojętny chromian srebrowy:

$$K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2Cr_2O_7$$

$$K_2Cr_2O_7 + 4AgNO_3 + H_2O + 2NaC_2H_3O_2 = 2KNO_3 + \\ + 2NaNO_3 + 2HC_2H_3O_2 = 2Ag_2CrO_4.$$

2. Octan ołowiawy strąca żółty chromian ołowiawy:

$$K_2CrO_4 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = 2KC_2H_3O_2 + PbCrO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O = 2KC_2H_3O_2 + + 2C_2H_4O_2 + 2PbCrO_4.$$

3. Analogicznie zachodzi reakcja z chlorkiem barowym:

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = 2KCl + BaCrO_4.$$

Jeżeli chodzi o wykrycie wolnego kwasu chromowego obok chromianów lub dwuchromianów, to najlepiej posługiwać się faktem, że wolny kwas chromowy daje z wodą utlenioną kwas nadchromowy barwy błękitnej, łatwo rozpuszczalny w eterze. Według Lehnera, najlepiej postępuje się według następującego przepisu: 2 cm^3 wodnego roztworu wody utlenionej zadaje się 2 cm^3 eteru; po dobrem wykłóceniu tej mieszaniny dodaje się parę kropli badanego roztworu. W razie obecności kwasu chromowego eter zabarwia się na ciemnobłękitny kolor. Reakcja ta pozwala wykryć nawet jeszcze $^7/_{1000}$ mgr. kwasu chromowego.

Żelazo.

W stanie rodzimym żelazo znajduje się w przyrodzie tylko rzadko, n. p. w niektórych bazaltach w stanie wielkiego rozdrobnienia. Na wyspie Disco znajdowano wielkie bryły żelaza ważące kilkaset centnarów, składające się z wolnego żelaza z przymieszką niklu, kobaltu, węgla, siarki i fosforu. Rudy żelaza bywają tlenowe i siarkowe. Do pierwszych zaliczamy hematyt (Fe_2O_3), magnetyt (Fe_3O_4), limonit $Fe_3H_6O_9$, syderyt ($FeCO_3$). Do drugich piryt (FeS_2), krystalizujący się w układzie równoosiowym i markazyt tego samego składu, układu rombowego.

Żelazo występuje w połączeniach jako pierwiastek dwu- lub trójwartościowy.

a) Związki żelazawe

pochodzące od żelaza dwuwartościowego, rozpuszczają się w wodzie z barwą zielonkawą, należą do połączeń mało trwałych, łatwo ulegających przemianie w związki żelazowe. Najważniejsze reakcje tych połączeń są następujące:

1. Amonjak daje osad biały wodorotlenku żelazawego. Reakcja nie jest zupełna, podobnie jak w przypadku wodorotlenku magnezowego:

$$FeCl_2 + 2NH_4OH \leftrightarrows Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Barwa osadu na powietrzu szybko ulega zmianie na zielonkawą, potem niemal czarną i wreszcie brunatną.

2. Wodorotlenek sodowy daje również biały osad wodorotlenku żelazawego, który pod wpływem powietrza bardzo szybko ulega przemianie w brunatny wodorotlenek żelazowy:

$$FeCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + Fe(OH)_2.$$

3. Siarkowodór nie daje w kwaśnych roztworach żadnego osadu, natomiast siarczek amonu w roztworach obojętnych daje osad czarny, w kwasach rozpuszczalny:

$$FeCl_2 + 2(NH_4)_2S = 2NH_4Cl + FeS.$$

4. Węglany potasowców strącają biały węglan żelazawy, który pod wpływem powietrza przemienia się w brunatny wodorotlenek żelazowy:

$$FeCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + FeCO_3$$
$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 = 4CO_2 + 4Fe(OH)_3.$$

Węglan żelazawy rozpuszcza się łatwo w kwasach, nawet w wodzie nasyconej bezwodnikiem węglowym, przyczem wytwarza się dwuwęglan (kwaśny węglan) żelazawy:

$$FeCO_3 + H_2CO_3 = Fe(HCO_3)_2.$$

Połączenie to znajduje się w mineralnych wodach żelazistych. Pod wpływem tlenu powietrza rozkłada się ono na brunatny wodorotlenek żelazowy, zjawisko często dające się spostrzegać w tego rodzaju wodach mineralnych:

$$4Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O + O_2 = 8CO_2 + 4Fe(OH)_3.$$

5. Cyjanek potasu daje w roztworach soli żelazawych osad żółto-brunatny cyjanku żelazawego:

$$FeCl_2 + 2KCN = 2KCl + Fe(CN)_2,$$

który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając żelazocyjanek potasowy:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6],$$

sól kwasu żelazocyjanowodorowego, budowy:

$$Fe(CN)_6 \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}.$$

Żelazocyjanek potasowy krystalizuje się w żółtych płytach, a wodny jego roztwór zawiera jony potasowe i złożony jon żelazo-cyjanowy $Fe(CN)_6$.

6. Żelazocyjanek potasowy daje z solami żelazawemi w nieobecności tlenu biały osad żelazocyjanku żelazawego, albo żelazo-cyjanku żelazawo-potasowego:

$$Fe(CN)_6\begin{cases}K\\K\\K\\K\end{cases} + FeSO_4 = K_2SO_4 + Fe(CN)_6\begin{cases}K\\K\\Fe\end{cases}$$

$$Fe(CN)_6\begin{cases}K\\K\\K\\K\end{cases} + 2FeSO_4 = 2K_2SO_4 + Fe(CN)_6\begin{cases}Fe\\Fe\end{cases}$$

Pod wpływem tlenu powietrza oba te połączenia przemieniają się w błękitny związek, t. zw. błękit pruski:

$$3[Fe(CN)_6]Fe_2^{II} + 3H_2O + 3O = [Fe(CN)_6]_3Fe_4^{III} + 2Fe(OH)_3$$

$$6\left[Fe(CN)_6\right]\begin{matrix}=Fe\\=K_2\end{matrix} + 3H_2O + 3O = [Fe(CN)_6]_3Fe_4^{III} + $$
$$+ 3[Fe(CN)_6]K_4 + 2Fe(OH)_3.$$

7. Żelazicyjanek potasowy $K_3Fe(CN)_6$ powoduje w roztworach soli żelazawych, obojętnych lub kwaśnych, ciemnobłękitny osad, żelazicyjanek żelazawy, barwy błękitnej. Osad ten nosi też nazwę błękitu Turnbulla:

$$\begin{matrix}[Fe(CN)_6]\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}\\[Fe(CN)_6]\begin{cases}K\\K\\K\end{cases}\end{matrix} + 3FeCl_2 = 6KCl + \begin{matrix}[Fe(CN)_6]\begin{cases}Fe\\ \end{cases}\\ \qquad Fe \\ [Fe(CN)_6]\begin{cases} \\Fe\end{cases}\end{matrix}$$

b) Połączenia żelazowe

tworzą zazwyczaj roztwory brunatno-żółte. Najważniejsze reakcje są następujące:

1. Amonjak strąca brunatny, galaretowaty wodorotlenek żelazowy, łatwo rozpuszczalny w kwasach:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = 3NH_4Cl + Fe(OH)_3.$$

Ten sam osad wytwarza się pod wpływem wodzianów potasowców.

2. Węglan sodowy daje brunatny osad zasadowego węglanu, który przy gotowaniu ulega zupełnej hydrolizie, wytwarzając wodorotlenek żelazowy:

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2.$$

3. Fosforan sodowy strąca żółto-biały fosforan żelazowy:

$$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 = 3NaCl + NaH_2PO_4 + FePO_4.$$

Fosforan żelazowy nie rozpuszcza się w kwasie octowym, a rozpuszcza w kwasach mineralnych.

4. Octany potasowców powodują w zimnych obojętnych roztworach soli żelazowych zabarwienie ciemno-brunatne. Przy gotowaniu zamienia się utworzony, rozpuszczalny obojętny octan żelazowy w nierozpuszczalny zasadowy:

$$FeCl_3 + 3NaC_2H_3O_2 = 3NaCl + Fe(C_2H_3O_2)_3$$

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + Fe\begin{cases} OH \\ OH \\ OCOCH_3 \end{cases}$$

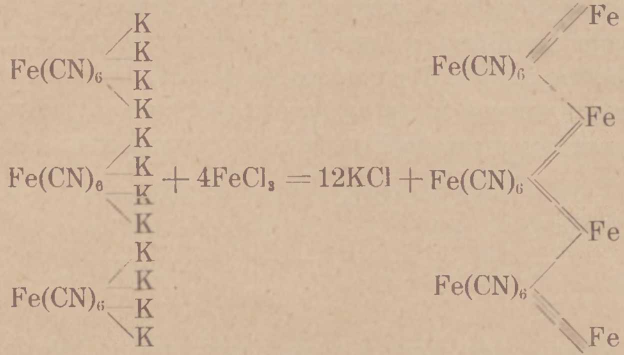
W przypadku obecności obok soli żelazowych ciał organicznych, jak kwasu winnego i cytrynowego, gliceryny, mannitu i t. d. reakcje powyższe nie zachodzą, podobnie jak w przypadku glinu, skutkiem wytwarzania się kompleksowych soli, zawierających żelazo w postaci anjonu (jonu odjemnego).

5. Rodanek potasu daje z solami żelazowemi zabarwienie czerwone:

$$FeCl_3 + 3KCNS = 3KCl + Fe(CNS)_3.$$

Reakcja powyższa należy do najwrażliwszych. Można ją jeszcze uczulić przez dodanie eteru, który rozpuszcza utworzony czerwony rodanek żelazowy. Daje ona pozytywny wynik nawet w razie obecności soli organicznych, należy jednak w tym przypadku zakwasić płyn kwasem solnym.

6. Żelazocyjanek potasowy daje w roztworach kwaśnych lub obojętnych osad ciemno-błękitny, t. zw. błękit pruski:



7. Siarczek amonu redukuje sole żelazowe i strąca siarczek żelazawy barwy czarnej, rozpuszczalny zarówno w kwasach mineralnych jak w kwasie octowym:

$$2FeCl_3 + 3(NH_4)_2S = 6NH_4Cl + 2FeS + S.$$

Jak zaznaczono, niektóre reakcje na sole żelazowe nie zachodzą w obecności ciał organicznych, gdyż w tych razach wytwarzają się t. zw. kompleksowe połączenia żelaza, w których żelazo występuje jako składnik anjonu, reakcje zaś charakterystyczne soli żelaza są to reakcje jonu żelaza. Charakter połączenia żelazowego kompleksowego mają też połączenia kwasu żelazo- i żelazicyjano-wodorowego. Pragnąc strącić żelazo w razie obecności organicznych połączeń hydroksylowych, należy najlepiej rozłożyć te ostatnie przez prażenie, przyczem pozostaje najczęściej węgiel wraz z żelazem metalicznem. Prażonkę traktuje się rozwodnionym kwasem solnym, który rozpuści żelazo, a z otrzymanym przesączem wykonywa się, po utlenieniu go kilkoma kroplami kwasu azotowego, jedną z opisanych prób na sole żelazowe.

Połączenia żelazo-cyjanowe dają przy prażeniu azot, cyjanek potasowy i węglik żelaza:

$$Fe(CN)_6K_4 = 4KCN + FeC_2 + N_3,$$

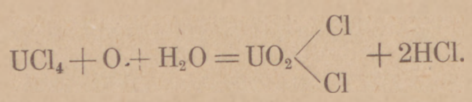
który łatwo rozpuszcza się w kwasie solnym, dając chlorek żelazawy. Podobnie rozkłada się żelazicyjanek potasowy.

Uran.

Najważniejszym minerałem uranowym jest blenda smolista uranowa U_3O_8.

Uran wyróżnia się tem, że z tlenem wytwarza dwutlenek, UO_2 zwany uranilem, zachowującym się w wielu reakcjach na podobieństwo metalu. Rozpuszcza się ten dwutlenek w kwasach, dając sole uranowe, które są bardzo nietrwałe i pod wpływem tlenu powietrza przemieniają się w sole uranilowe:

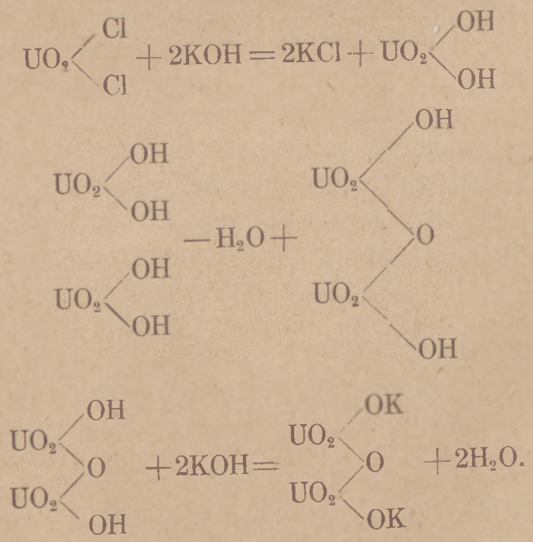
$$UO_2 + 4HCl = 2H_2O + UCl_4$$



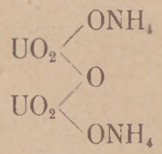
Wszystkie sole uranilowe są zabarwione na żółto lub żółtozielono.

Reakcje połączeń uranilowych.

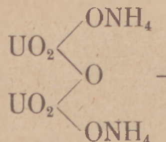
1. Wodorotlenek potasowy daje żółty osad uranianu potasu; w pierwszem stadjum reakcji powstaje wodzian uranilowy, a następnie kwas uranowy, który natychmiast reaguje z wodorotlenkiem potasu, dając żółte połączenie potasowe:



2. Zupełnie analogicznie reagują sole uranilowe z amonjakiem; jako ostateczny rezultat otrzymuje się sól amonową kw. uranowego, w postaci żółtego osadu:



Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że w obecności węglanów potasowców, a zwłaszcza amonu, osadu nie zauważymy skutkiem wytworzenia się łatwo rozpuszczalnej kompleksowej soli:

 $+ 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O =$

$$= 2[UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4 + 6\,NH_4OH.$$

Podobnie też reakcjom powyższym przeszkadza obecność organicznych substancyj, zwłaszcza połączeń wodorotlenowych.

3. Węglan sodowy strąca z roztworów stężonych osad pomarańczowo-żółty.

$$UO_2(NO_3)_2 + 3Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + [UO_2CO_3)_3]Na_4.$$

Podobnie działa węglan barowy, dając połączenie:

$$[UO_2(CO_3)_3]Ba_2.$$

4. Siarczek amonowy strąca brunatny siarczek uranilowy:

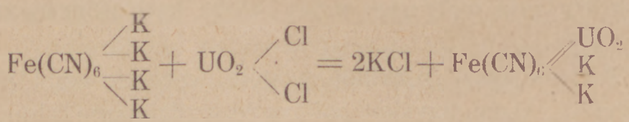
$$UO_2\,.\,(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4NO_3 + UO_2S,$$

który rozpuszcza się w kwasach, a także w węglanie amonowym według równania:

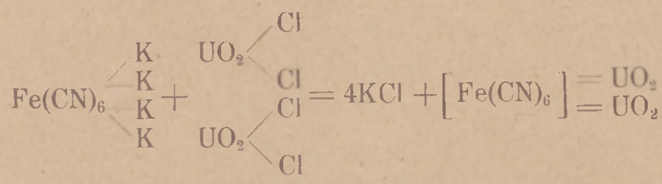
$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2S + [UO_2(CO_3)_3](NH_4)_4.$$

Siarczek więc amonowy nie strąca soli uranilowych w obecności węglanu amonowego.

5. Żelazocyjanek potasowy $K_4Fe(CN)_6$ strąca ciemnobrunatny osad, którego skład zależny jest od ilościowych stosunków odczynnika do soli uranilowych. Reakcja zachodzi mianowicie według dwóch następujących równań:



lub



Tytan

należy do rzadziej spotykanych pierwiastków. Interesujący jest fakt, że niektóre wody mineralne zawierają małe ilości połączeń tytanowych. Z pośród minerałów najważniejsze są rutyl, anatas i brukit, zawierające dwutlenek tytanu TiO_2. Tytan jest pierwiastkiem czterowartościowym.

Reakcje tytanu.

1. Wodorotlenek potasu strąca w temperaturze zwykłej kwas orto-tytanowy w postaci masy galaretowatej:

$$Ti(SO_4)_2 + 4KOH = 2K_2SO_4 + Ti(OH)_4.$$

W temperaturze wysokiej utworzony kwas orto-tytanowy przemienia się w kwas meta-tytanowy $\mathrm{Ti}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$.

Kwas orto-tytanowy jest prawie nierozpuszczalny w ługu potasowym, natomiast rozpuszcza się łatwo w kwasach mineralnych.

Amonjak, siarczek amonowy i węglan barowy strącają kwas orto-tytanowy, podobnie jak wodorotlenek potasu.

2. Octany potasowców strącają w temp. wrzenia kwas meta-tytanowy:

$$TiCl_4 + 4NaC_2H_3O_2 + 3H_2O = 4NaCl + 4HC_2H_3O_2 + \mathrm{Ti}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right..$$

Przypuszczalnie pierwszym produktem reakcji jest octan tytanu, który pod wpływem wody ulega hydrolitycznemu rozkładowi.

3. Wrząca woda rozkłada wogóle wszelkie sole tytanowe hydrolitycznie; chcąc uzyskać całkowite wydzielenie tytanu w po-

staci kwasu meta-tytanowego, należy wytwarzający się przy hydrolizie kwas zobojętnić:

$$Ti(SO_4)_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + Ti\begin{matrix} \diagup O \\ - OH. \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

4. Szczególnie wrażliwą jest reakcja na sole tytanowe zapomocą wody utlenionej. Przy dodaniu tego odczynnika powstaje, zależnie od koncentracji soli tytanowych, zabarwienie żółte lub pomarańczowo-czerwone; barwne ciało przy tem się tworzące jest trójtlenkiem tytanu TiO_3.

5. Inna barwna reakcja polega na przemianie soli tytanowych pod wpływem cynku i kwasu solnego w chlorek tytanu, składu Ti_2Cl_6, który odznacza się barwą fioletową.

6. Wreszcie zwrócić uwagę należy na okoliczność, że fluorek tytanowy nie jest, w odróżnieniu od fluorku krzemowego, lotny; przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym przeobraża się on w dwutlenek tytanu:

$$TiFl_4 + 2H_2SO_4 = 4FlH + 2SO_3 + TiO_2.$$

Mangan

jest składnikiem licznych, technicznie ważnych minerałów, jak piroluzyt (braunsztyn MnO_2), braunit Mn_2O_3, manganit $Mn\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$, hausmanit Mn_3O_4.

Mangan jest metalem szarym, trudniej topliwym niż platyna, o wartościowości zmiennej, o czem świadczy następujący szereg jego tlenków: MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, (MnO_3) i Mn_2O_7.

a) Sole manganawe

pochodzą od dwuwartościowego manganu. Roztwory ich mają barwę cielistą; taką samą barwę mają sole zawierające wodę krystalizacyjną. Bezwodne sole są, z wyjątkiem siarczku, prawie bezbarwne.

Reakcje:

1. Wodorotlenki potasowców dają biały wodorotlenek manganawy, który na powietrzu szybko brunatnieje:

$$MnCl_2 + 2KOH = 2KCl + Mn(OH)_2.$$

6*

Powodem brunatnienia jest wytwarzanie się kwasu manganawego:

$$Mn\begin{matrix}\diagup OH\\ \\ \diagdown OH\end{matrix} + O = Mn\begin{matrix}\diagup OH\\ - O\\ \diagdown OH\end{matrix},$$

który jako kwas reaguje z niezmienionym jeszcze wodzianem manganawym dając brunatny manganin:

$$Mn\begin{matrix}\diagup OH\\ - O\\ \diagdown OH\end{matrix} + Mn\begin{matrix}\diagup OH\\ \\ \diagdown OH\end{matrix} = 2H_2O + Mn\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ - O -\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Mn.$$

2. Amonjak również strąca wodorotlenek manganawy, atoli niekompletnie, gdyż wodorotlenek ten, podobnie jak wodorotlenek żelazawy lub magnezowy, jest rozpuszczalny w chlorku amonowym:

$$MnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Nic więc dziwnego, że w obecności znacznych ilości chlorku amonowego amonjak wogóle nie strąca wodorotlenku manganowego. Jeśli jednak roztwór klarowny, otrzymany po zadaniu soli manganawych chlorkiem amonu i amonjakiem, przebywać będzie na powietrzu, wówczas po pewnym czasie wydzielają się brunatne kłaczki kwasu manganawego. Na szczegół ten zwrócimy jeszcze uwagę, omawiając metodę oddzielania manganu od żelaza.

Węglany potasowców strącają biały węglan manganawy:

$$MnCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + MnCO_3,$$

który z biegiem czasu pod wpływem powietrza przemienia się w brunatny wodorotlenek $MnO(OH)_2$.

Dwutlenek ołowiu i stężony kwas azotowy dają przy gotowaniu z solami manganawemi zabarwianie fioletowe, pochodzące od tworzenia się kwasu nadmanganowego:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 =$$
$$= 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + 2HMnO_4$$

5. Siarczek amonu wytwarza siarczek manganawy, zabarwiony na kolor cielisty[1]):

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4Cl + MnS.$$

[1]) W razie użycia nadmiaru gorącego siarczku amonowego kolor siarczku manganawego bywa zielonkawy.

b) Kwas manganowy, nadmanganowy i ich sole.

Kwas manganowy nie jest znany w stanie wolnym. Sole jego natomiast bardzo łatwo się otrzymuje przy stapianiu różnych połączeń manganu z węglanami potasowców. Barwa manganianów jest zielona:

$$MnO + Na_2CO_3 + 2O = CO_2 + Na_2MnO_4$$
$$MnO_2 + Na_2CO_3 + O = CO_2 + Na_2MnO_4$$
$$Mn_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3O = 2CO_2 + 2Na_2MnO_4$$
$$Mn_3O_4 + 3Na_2CO_3 + 5O = 3CO_2 + 3Na_2MnO_4$$
$$MnSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2O = 2CO_2 + Na_2SO_4 + Na_2MnO_4.$$

Przy działaniu kwasu na manganiany nie wytwarza się wolny kwas manganowy, lecz nadmanganowy, skutkiem tego, że jedna część pierwszego zaraz w chwili powstawania ulega rozkładowi na tlen i wodorotlenek manganowy, tlen zaś utlenia inną część kwasu manganowego.

Przemianę tę uskutecznia nawet bezwodnik węglowy. Pod jego wpływem przemienia się manganian zielonej barwy w fioletowy nadmanganian:

$$3MnO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2CO_2 + H_2O = 2K_2CO_3 + Mn\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} + 2KMnO_4.$$

Wszystkie nadmanganiany mają barwę fiołkową. Mają one rozległe zastosowanie jako środki utleniające. Zależnie od środowiska przy rozkładzie nadmanganianu w utleniających reakcjach wydziela się z dwu cząsteczek trzy lub pięć atomów tlenu:

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O$$
$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3O.$$

Przykładem utleniania w roztworze kwaśnym jest reakcja następująca:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10HCl =$$
$$K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Nikiel

znajdowano w stanie wolnym w meteorytach. Najczęściej występuje w przyrodzie w związku z siarką, arsenem lub antymonem, n. p. Ni_2As_2 (nikielin) Ni_2S_2 (mileryt) NiSbS (ulmanit). Nikiel jest

pierwiastkiem dwu- i trójwartościowym, tworzy tlenek niklawy NiO i niklowy Ni_2O_3. Oba te tlenki rozpuszczone w kwasach dają sole dwuwartościowego niklu.

a) Reakcje soli niklawych.

1. Wodorotlenek potasowy strąca zielonkawy wodorotlenek:

$$NiCl_2 + 2KOH = 2KCl + Ni(OH)_2.$$

2. Amonjak powoduje powstawanie zasadowej soli rozpuszczalnej w nadmiarze amonjaku z barwą błękitną. Wytwarza się przy tem t. zw. związek kompleksowy:

$$2NiSO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + \begin{array}{l} \quad\;\; /OH \\ Ni \\ \quad\;\; >SO_4 \\ Ni \\ \quad\;\; \backslash OH \end{array}$$

$$Ni_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 10NH_3 = 2[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2H_2O.$$

3. Węglany potasowców strącają zielonkawy węglan:

$$NiSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + NiCO_3,$$

podobnie reaguje węglan amonowy, lecz otrzymany osad rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając sól kompleksową.

4. Podchloryn sodowy strąca w obecności wodorotlenku potasu nikiel w postaci wodorotlenku niklowego; reakcja zachodzi w dwóch stadjach: naprzód tworzy się wodorotlenek niklawy, który pod wpływem podchlorynu ulega utlenieniu:

$$2Ni(OH)_2 + NaOCl + HOH = NaCl + 2Ni(OH)_3.$$

Zamiast podchlorynów można się posługiwać roztworami bromu lub chloru.

5. Siarkowodór nie strąca niklu z roztworów zawierających kwasy mineralne lub znaczne ilości kwasu octowego.

6. Siarczek amonowy strąca z obojętnych roztworów siarczek niklawy barwy czarnej:

$$NiCl_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4Cl + NiS$$

rozpuszczalny nieco w nadmiarze odczynnika z barwą brunatną, zwłaszcza w obecności wielosiarczków amonu lub wolnego amonjaku. W rozcieńczonych kwasach mineralnych, siarczek

niklawy rozpuszcza się tylko z trudnością, łatwo natomiast w wodzie królewskiej lub stężonym kwasie azotowym:

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3NiCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S.$$

7. Cyjanek potasu strąca jasno-zielony cyjanek niklawy:

$$NiSO_4 + 2KCN = Ni(CN)_2 + K_2SO_4,$$

łatwo rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, z wytworzeniem soli kompleksowej:

$$Ni(CN)_2 + 2KCN = [Ni(CN)_4]K_2.$$

Ta ostatnia sól nie ulega rozkładowi pod wpływem siarczku amonowego, rozkłada się natomiast łatwo pod wpływem chloru, bromu lub podchlorynów:

$$[Ni(CN)_4]K_2 + 4Cl_2 = 2KCl + NiCl_2 + 4CNCl.$$

Opierając się na tem zachowaniu się kompleksowej cyjanowej soli niklowej, można łatwo odróżniać od niklu kobalt, którego inne reakcje są naogół bardzo podobne do niklowych. Jeżeli bowiem do roztworu cyjanku potasowo-niklowego dodamy ługu sodowego, a następnie wprowadzimy chlor, wówczas wytworzy się naprzód tleno-chlorek niklawy który pod wpływem wodorotlenku potasowego lub sodowego przeobrazi się w wodorotlenek niklawy, a ten wreszcie pod wpływem chloru w czarny wodorotlenek niklowy. Przy praktycznem wykonaniu tej reakcji należy pamiętać o tem, aby używać tylko minimalnego nadmiaru cyjanku potasowego. Chlor ma być stosowany w temperaturze zwykłej.

Kobalt.

Kobalt, podobnie jak nikiel, znajduje się w meteorytach. Do najważniejszych rud kobaltu zaliczamy smaltyn $CoAs_2$, kobaltyn czyli błyszcz kobaltowy CoAsS.

Kobalt metaliczny ma barwę stalowo szarą i rozpuszcza się bardzo łatwo w kwasach, łatwiej niż nikiel.

Kobalt daje trzy tlenki: CoO, Co_3O_4 i Co_2O_3.

a) Reakcje soli kobaltawych.

1. Wodorotlenki alkaljów strącają w temper. zwykłej błękitny osad tlenochlorku kobaltawego:

$$\mathrm{Co}\Big\langle{}^{\mathrm{Cl}}_{\mathrm{Cl}} + 2\mathrm{KOH} = \mathrm{KCl} + \mathrm{Co}\Big\langle{}^{\mathrm{Cl}}_{\mathrm{OH}}.$$

W wyższej temperaturze zachodzi podstawienie obu atomów chloru, przyczem wytwarza się różowy wodorotlenek kobaltawy $\mathrm{Co}\Big\langle{}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}}$, który na powietrzu zamienia się w brunatny wodorotlenek kobaltowy $\mathrm{Co}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ -\mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{matrix}$.

2. Amonjak strąca błękitną sól zasadową, który rozpuszcza się w chlorku amonowym.

3. Siarczek amonu strąca czarny siarczek kobaltawy:

$$\mathrm{CoCl_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4Cl + CoS}$$

nierozpuszczalny w siarczku amonowym, kwasie octowym i bardzo rozcieńczonym kwasie solnym. W stężonym kwasie azotowym rozpuszcza się z wydzieleniem siarki:

$$\mathrm{3CoS + 8HNO_3 = 4H_2O + 2NO + 3S + 3Co(NO_3)_2}.$$

4. Cyjanek potasu daje czerwono-brunatny osad, który w nadmiarze odczynnika rozpuszcza się z barwą brunatną:

$$\mathrm{CoCl_2 + 2KCN = 2KCl + Co(CN)_2}$$
$$\mathrm{Co(CN)_2 + 4KCN = K_4[Co(CN)_6]}.$$

Roztwór tej soli kompleksowej staje się przy gotowaniu jasnożółtym i oddziaływa alkalicznie; przytem współdziała tlen powietrza w myśl równania następującego:

$$\mathrm{2[Co(CN)_6]K_4 + O + H_2O = 2KOH + 2[Co(CN)_6]K_3}.$$

Tę samą przemianę powoduje chlor lub brom, a wytworzona sól potasowa kobalticyjanowodorowego kwasu dalej się nie rozkłada (por. nikiel).

5. Azotyn potasowy w obecności kwasu octowego strąca żółty krystaliczny osad, t. zw. sól F i s c h e r a. Reakcja zachodzi w następujących fazach:

$$\mathrm{CoCl_2 + 2KNO_2 = 2KCl + Co(NO_2)_2}$$
$$\mathrm{2KNO_2 + 2CH_3 . COOH = 2CH_3 . COOK + 2HNO_2}$$
$$\mathrm{Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = H_2O + NO + Co(NO_2)_3}$$
$$\mathrm{Co(NO_2)_3 + 3KNO_2 = [Co(NO_2)_6]K_3}.$$

Cynk.

Cynkowe rudy: galman $ZnCO_3$, blenda cynkowa ZnS.

Cynk ma barwę błękitnawo-białą. W kwasach rozpuszcza się z łatwością. Cynk wytwarza tylko jeden tlenek ZnO.

Reakcje.

1. Wodorotlenek potasowy lub sodowy strąca biały galaretowaty wodorotlenek cynkowy:

$$ZnCl_2 + 2KOH = 2KCl + Zn(OH)_2,$$

który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając t. zw. cynkany:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = 2H_2O + Zn(OK)_2,$$

te zaś przy gotowaniu z wodą ulegają hydrolizie z wydzieleniem wodorotlenku cynkowego:

$$Zn(OK)_2 + 2H_2O = 2KOH + Zn(OH)_2.$$

Reakcja ta jest zatem odwracalna.

2. Amonjak strąca wodorotlenek cynkowy, który rozpuszcza się w solach amonowych, podobnie jak wodorotlenki magnezu, niklu, kobaltu, manganu i żelaza. Wodorotlenek cynkowy może się także rozpuścić w nadmiarze amonjaku, dając kompleksowy związek:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 = [Zn(NH_3)_6](OH)_2.$$

Ciało wytworzone w obecności chlorku amonowego jest pochodną tamtego:

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O.$$

3. Węglan sodu daje biały zasadowy węglan o zmiennym składzie podobnie jak węglan amonu, w nadmiarze którego znów się rozpuszcza.

4. Fosforan sodowy daje osad biały trzeciorzędnego fosforanu cynkowego, który wkrótce staje się krystalicznym; rozpuszcza się on w kwasach i amonjaku:

$$4Na_2HPO_4 + 3ZnCl_2 = 6NaCl + 2NaH_2PO_4 + Zn_3(PO_4)_2.$$

5. Siarkowodór strąca z obojętnych roztworów biały siarczek cynkowy. Reakcja jest niezupełna, gdyż wytworzony jednocześnie kwas mineralny rozpuszcza częściowo siarczek cynkowy:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows 2HCl + ZnS.$$

Ponieważ siarczek cynkowy nie rozpuszcza się w kwasie octowym, więc reakcję powyższą można doprowadzić do końca przez dodanie octanu sodowego, który zareaguje z kwasem solnym, dając chlorek sodowy i kwas octowy.

6. Siarczek amonowy strąca z roztworów obojętnych lub alkalicznych cynk w zupełności w postaci białego siarczku cynkowego:

$$ZnCl_2 + (NH)_2S = 2NH_4Cl + ZnS.$$

Strącanie wykonywa się korzystnie w temperaturze wrzenia roztworu i w obecności soli obojętnych.

8. Cyjanek potasu daje biały osad cyjanku cynkowego, który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika:

$$ZnCl_2 + 2KCN = 2KCl + Zn(CN)_2$$
$$Zn(CN)_2 + 2KCN = [Zn(CN)_4]K_2.$$

Utworzona sól kompleksowa łatwo się rozkłada pod wpływem kwasów i siarczku amonowego, n. p.:

$$[Zn(CN)_4]K_2 + (NH_4)_2S = 2KCN + 2NH_4CN + ZnS.$$

8. Żelazocyjanek potasu strąca biały żelazocyjanek cynku, który łączy się z nadmiarem żelazocyjanku potasowego, dając żelazocyjanek potasowo-cynkowy:

$$[Fe(CN)_6]K_4 + 2ZnCl_2 = 4KCl + [Fe(CN)_6]Zn_2$$

$$3[Fe(CN)_6]Zn_2 + Fe(CN)_6K_4 = 2\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \diagup K \\ Fe(CN)_6 \lessgtr Zn \\ \qquad\qquad\quad > Zn \\ Fe(CN)_6 \lessgtr Zn \\ \qquad\qquad\quad \diagdown K \end{array}$$

Reakcje metali grupy 2.

Do tej grupy zaliczamy rtęć, ołów, miedź, bizmut, kadm, arsen, antymon, cynę, z rzadszych pierwiastków oprócz tego złoto, platynę, selen, tellur, wanad, wolfram, molibden, tal.

Rtęć.

Rudy: cynober HgS.

Rtęć jest metalem płynnym, nierozpuszczalnym w kwasie

rozcieńczonym solnym lub siarkowym; stężony kwas siarkowy, a szczególnie azotowy, rozpuszcza ją łatwo. Te rozpuszczania odbywają się według następujących równań:

$$Hg + H_2SO_4 = HgO + H_2O + SO_2$$
$$HgO + H_2SO_4 = H_2O + HgSO_4$$
$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Rtęć daje żółty lub czerwony tlenek HgO i czarny Hg_2O.

a) Reakcje soli rtęciowych HgX_2.

1. Sole rtęciowe dają z wodorotlenkiem potasowym osad żółty tlenku rtęciowego, gdyż pierwotnie powstający wodorotlenek jest ciałem bardzo nietrwałem:

$$HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + H_2O + HgO.$$

W razie obecności niedostatecznej ilości wodorotlenku sodowego wytwarza się czerwono-brunatny osad tleno-chlorku:

$$2HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + H_2O + \begin{matrix} & Cl & \\ Hg\diagup & & \diagdown \\ & & O. \\ Hg\diagdown & & \diagup \\ & Cl & \end{matrix}$$

2. Amonjak daje biały osad chlorku aminortęciowego:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + Hg\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

3. Jodek potasu powoduje powstawanie osadu czerwonego:

$$HgCl_2 + 2KI = 2KCl + HgI_2,$$

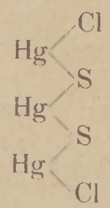
który rozpuszcza się w nadmiarze rozpuszczalnika, dając bezbarwny związek kompleksowy:

$$HgI_2 + 2KI = [HgI_4]K_2.$$

Roztwór alkaliczny tego związku stanowi odczynnik Nesslera, używany do wykrywania amonjaku. Z amonjakiem mianowicie wytwarza się połączenie brunatne składu $O\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix}NH_2-I$, które rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z barwą intensywną żółtobrunatną.

4. Węglany alkaljów dają białe osady zasadowego węglanu rtęciowego.

5. Siarkowodór wytwarza początkowo biały osad, który bardzo szybko przemienia barwę na żółto, brunatno i wreszcie czarno. Biały pierwotny siarczek odpowiada prawdopodobnie składowi:



a pod wpływem dalszego działania siarkowodoru przemienia się w czarny siarczek rtęciowy według równania:

$$Hg_3S_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + 3HgS.$$

Siarczek rtęciowy nie rozpuszcza się w gorących rozcieńczonych kwasach. Stężony gorący kwas azotowy przemienia go naprzód w biały związek $Hg_3S_2(NO_3)_2$, który przy dalszem działaniu kwasu przemienia się w azotan rtęciowy. Jeszcze łatwiej rozpuszcza się siarczek rtęciowy w wodzie królewskiej, przemieniając się w chlorek rtęciowy.

W siarczku amonowym siarczek rtęciowy się nie rozpuszcza.

6. Cyjanek potasowy nie daje z solami rtęciowemi strątów, ale wytwarza łatwo rozpuszczalne związki kompleksowe, n. p.:

$$Hg(CN)_2 + 2KCN = [Hg(CN)_4]K_2.$$

7. Chlorek cynawy powoduje redukcję chlorku rtęciowego na rtęciawy:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2,$$

który przy dłuższem działaniu odczynnika przemienić się może w czarny proszek złożony z drobniutkich kuleczek metalicznej rtęci:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg.$$

8. Niektóre metale, jak miedź, cynk i żelazo wydzielają z roztworów soli rtęciowych metaliczną rtęć:

$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg.$$

Reakcję tę wykonywa się najlepiej w ten sposób, że kroplę roztworu soli rtęciowej umieszcza się na blaszce miedzianej. Rtęć wytworzy szarą plamę, która po wysuszeniu i wytarciu stanie się błyszczącą, srebrzystą.

b) S o l e r t ę c i a w e $\begin{matrix}Hg-X\\ |\\ Hg-X\end{matrix}$.

1. Wodorotlenek potasowy daje czarny osad tlenku rtęciawego:

$$\begin{matrix}Hg-NO_3\\ |\\ Hg-NO_3\end{matrix} + 2KOH = 2KNO_3 + \begin{matrix}Hg\\ |\\ Hg\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

2. Amonjak powoduje czarny osad soli aminowej obok rtęci metalicznej:

$$2\begin{matrix}Hg-NO_3\\ |\\ Hg-NO_3\end{matrix} + 4NH_3 + H_2O =$$

$$= 3(NH_4)NO_3 + O\!\!<\begin{matrix}Hg\\ \\ Hg\end{matrix}\!\!>NH_2 . NO_3 + 2Hg.$$

Nieco odmiennie zachowuje się chlorek rtęciawy:

$$\begin{matrix}Hg-Cl\\ |\\ Hg-Cl\end{matrix} + 2NH_3 = NH_4Cl + \begin{matrix}Hg-NH_2\\ |\\ Hg-Cl\end{matrix} = Hg + Hg\!\!<\begin{matrix}NH_2\\ \\ Cl\end{matrix}$$

3. Węglany alkaljów dają naprzód osad żółty, zawierający węglan rtęciawy, który szybko zmienia barwę na szarą, z wytworzeniem tlenku rtęciowego, rtęci i bezwodnika węglowego:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + Hg_2CO_3,$$
$$Hg_2CO_3 = HgO + Hg + CO_2.$$

4. Siarkowodór daje natychmiast czarny osad zawierający siarczek rtęciowy i rtęć metaliczną:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = 2HNO_3 + HgS + Hg.$$

5. Kwas solny strąca biały chlorek rtęciawy, t. zw. kalomel:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = 2KNO_3 + Hg_2Cl_2.$$

6. Chromian potasu strąca w temp. wyższej czerwony chromian rtęciawy:

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = 2KNO_3 + Hg_2CrO_4.$$

7. Jodek potasu strąca zielony jodek rtęciawy:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI = 2KNO_3 + Hg_2I_2,$$

rozpuszczający się w nadmiarze odczynnika z wytworzeniem jodku potasowo-rtęciowego i rtęci:

$$Hg_2I_2 + 2KI = [HgI_4]K_2 + Hg.$$

8. Cyjanek potasowy strąca metaliczną rtęć; obok tego tworzy się cyjanek rtęciowy:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = 2KNO_3 + Hg(CN)_2 + Hg.$$

9. Chlorek cynawy strąca metaliczną rtęć:

$$\begin{matrix} Hg{-}NO_3 \\ | \\ Hg{-}NO_3 \end{matrix} + SnCl_2 + 2HCl = 2HNO_3 + SnCl_4 + 2Hg.$$

Ołów.

Do najważniejszych rud zaliczamy błyszcz ołowiowy (galenit PbS), cerusyt $PbCO_3$, anglezyt $PbSO_4$.

Ołów jest metalem błękitno-szarym; wszelkie kwasy działają nań, pomimo to całkowite rozpuszczenie ołowiu nie jest rzeczą łatwą z tego powodu, że większość soli ołowiu rozpuszcza się w wodzie tylko trudno, skutkiem czego ołów w zetknięciu z kwasami pokrywa się powłoką solną, która chroni wnętrze od dalszego działania kwasów.

Ołów wytwarza tlenki następujące: Pb_2O, PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4, i PbO_2.

Reakcje soli ołowiu.

1. Wodorotlenek potasu lub sodu strącają biały wodorotlenek ołowiawy rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3$$

$$Pb(OH)_2 + KOH = H_2O + Pb\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OK \end{matrix}$$

rozpuszczalny ołowin.

2. Amonjak daje również wodorotlenek ołowiawy, który w nadmiarze odczynnika się nie rozpuszcza.

3. Węglany alkaljów strącają zasadowe węglany.

4. Fosforan sodowy strąca biały fosforan ołowiawy:

$$3Pb(NO_3)_2 + 4Na_2HPO_4 = 2NaH_2PO_4 + 6NaNO_3 + Pb_3(PO_4)_2.$$

Fosforan ołowiawy nie rozpuszcza się w kwasie octowym, jest natomiast rozpuszczalny w kwasie azotowym, a także w wodzianach alkaljów.

5. Cyjanek potasowy strąca nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika cyjanek ołowiawy $Pb(CN)_2$.

6. Chlorowodór lub rozpuszczalne chlorki strącają ze stężonych roztworów chlorek ołowiawy trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie:

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = 2HNO_3 + PbCl_2.$$

7. Jodek potasu strąca żółty jodek ołowiawy:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI = 2KNO_3 + PbI_2.$$

8. Chromiany powodują strącanie żółtego chromianu ołowiawego:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = 2KNO_3 + PbCrO_4.$$

9. Siarkowodór strąca czarny siarczek ołowiawy:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = 2HNO_3 + PbS,$$

który rozpuszcza się we wrzącym kwasie azotowym, a także w stężonym kwasie solnym. W pierwszym przypadku wytwarza się też niekiedy siarczan ołowiawy z powodu tego, że przy reakcji:

$$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO + 3S$$

wytworzona siarka ulega utlenieniu na kwas siarkowy, który następnie reaguje z azotanem ołowiawym.

10. Kwas siarkowy i rozpuszczalne siarczany strącają trudno rozpuszczalny siarczan ołowiawy:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + PbSO_4.$$

Bizmut.

Bizmut znajduje się przeważnie w stanie rodzimym w przyrodzie jako przymieszka rud niklowych lub kobaltowych. Z po-

śród rud wymieniamy błyszcz bizmutowy Bi_2S_3, ochrę bizmutową Bi_2O_3 i błyszcz bizmutowo-miedziowy $Bi_2S_4Cu_2$.

Bizmut jest metalem różowo-białym, łatwo rozpuszczalnym w kwasie azotowym. Tlenki mają skład Bi_2O_3 (barwy żółtej) Bi_2O_4 (brunatnej).

Reakcje soli bizmutawych.

1. Wodorotlenek potasu strąca biały wodzian bizmutawy:

$$BiCl_3 + 3KOH = 3KCl + Bi(OH)_3.$$

Przy gotowaniu barwa osadu staje się żółtawą z powodu wytworzenia się bezwodnika poprzedniego wodzianu:

$$Bi(OH)_3 - H_2O = Bi\begin{cases} =O \\ -OH \end{cases}.$$

Związki te nie są rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika, natomiast łatwo w kwasach.

2. Amonjak wytwarza sól zasadową o zmiennym składzie, zależnie od koncentracji płynu i od temperatury.

Węglany alkaljów dają zasadowe węglany n. p.:

$$2BiCl_3 + 3Na_2CO_3 + HOH = 6NaCl + CO_2 + 2Bi\begin{cases} =CO_3 \\ -OH \end{cases}.$$

4. Cyjanek potasowy wytwarza wprawdzie pierwotnie cyjanek bizmutawy, który jednak natychmiast ulega hydrolizie, przeobrażając się w wodorotlenek bizmutawy:

$$Bi(CN)_3 + 3HOH = 3HCN + Bi(OH)_3.$$

5. Siarkowodór strąca brunatny siarczek Bi_2S_3:

$$2BiCl_3 + 3H_2S = 6HCl + Bi_2S_3$$

nierozpuszczalny w zimnych kwasach, lecz rozpuszczalny w gorącym rozcieńczonym kwasie azotowym.

6. Jodek potasowy strąca czarny jodek bizmutawy:

$$BiCl_3 + 3KI = BiI_3,$$

który rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika z barwą żółtą lub pomarańczową:

$$BiI_3 + KI = [BiI_4]K.$$

Przy rozcieńczeniu otrzymanego roztworu niezbyt wielką ilością wody strąca się czarny jodek bizmutawy, który pod wpływem wody przeobraża się w pomarańczowy tlenojodek bizmutawy:

$$BiI_3 + H_2O = 2HI + BiOI.$$

7. Cynk metaliczny strąca z roztworów bizmutu metaliczny bizmut:

$$2BiCl_3 + 3Zn = 3ZnCl_2 + 2Bi.$$

Soli bizmutowych pochodnych tlenku bizmutowego Bi_2O_5 nie znamy.

Miedź.

Miedź występuje zarówno w postaci rodzimej jako też rud. Z pośród ostatnich na uwagę zasługują: kupryt Cu_2O, błyszcz miedziowy Cu_2S, malachit

$$\begin{matrix} Cu—OH \\ \rangle CO_3 \\ Cu—OH \end{matrix} .$$

Miedź ma barwę jasnoczerwoną; rozpuszcza się, jak niemal wszystkie metale, w kwasie azotowym:

$$3Cu + 8HNO_3 = 4H_2O + 3Cu(NO_3)_2 + 2NO.$$

Daje dwa rodzaje soli zgodnie z budową dwu tlenków: CuO i Cu_2O.

a) Reakcje soli miedziawych.

Sole miedziawe są bardzo nietrwałe i przechodzą pod wpływem tlenu powietrza w sole miedziowe, w zwykłej praktyce analitycznej spotykamy się z niemi zatem rzadko.

b) Reakcje soli miedziowych.

Podczas gdy roztwory soli miedziawych są bezbarwne, sole miedziowe są zabarwione na zielono lub błękitno, o ile zawierają wodę lub w wodnych roztworach. W stanie odwodnionym są białe lub żółte.

1. Wodorotlenek potasowy strąca błękitny osad wodorotlenku miedziowego:

$$CuSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2,$$

który przy gotowaniu przeobraża się w czarno-brunatny osad, prawdopodobnie tlenek miedzi CuO.

2. Amonjak, ostrożnie do roztworu soli miedziowej dodany, powoduje naprzód osad zielonkawy zasadowej soli miedzi, który w nadmiarze amonjaku rozpuszcza się z łatwością z piękną barwą ciemno-błękitną:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + Cu_2(OH)_2 . SO_4$$
$$Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 . H_2O.$$

3. Reakcja z cyjankiem potasowym jest dość skomplikowana. Naprzód wytwarza się cyjanek miedziowy barwy żółtej, który natychmiast ulega samorzutnemu rozkładowi na dwucyjań i cyjanek miedziawy barwy białej. Ten ostatni zaś rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika, dając związek kompleksowy:

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2Cu(CN)_2 + 2K_2SO_4$$
$$2Cu(CN)_2 = (CN)_2 + Cu_2(CN)_2$$
$$Cu_2(CN)_2 + 6KCN = [Cu_2(CN)_8]K_6.$$

Związek ostatnio wspomniany wytwarza się także, gdy cyjanek potasu dodamy do błękitnego roztworu, powstającego z soli miedziowej pod wpływem amonjaku. Błękitny płyn zamienia się w bezbarwny.

4. Rodanek potasu powoduje powstanie czarnego rodanku miedziowego:

$$CuSO_4 + 2KCNS = K_2SO_4 + Cu(CNS)_2,$$

który stopniowo przemienia się w biały rodanek miedziawy $Cu_2(CNS)_2$.

5. Siarkowodór strąca z kwaśnych roztworów czarny siarczek miedziowy, rozpuszczalny we wrzącym rozcieńczonym kwasie azotowym, nierozpuszczalny w rozcieńczonym kwasie siarkowym:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

6. Żelazocyjanek potasu daje czerwono-brunatny osad żelazo-cyjanku miedziowego:

$$Fe(CN)_6K_4 + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + Fe(CN)_6Cu_2,$$

który rozpuszcza się w amonjaku z barwą błękitną.

Kadm.

Kadm jest częstym towarzyszem cynku w jego rudach. Jest to metal o barwie srebrzysto-białej, łatwo rozpuszczalny w kwasie azotowym. Tworzy dwa tlenki: czarny Cd_2O i brunatno-czarny CdO. Tylko drugi tworzy trwałe sole.

Reakcje soli kadmowych.

1. Wodorotlenek potasowy strąca biały wodorotlenek kadmowy, nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:

$$CdCl_2 + 2KOH = 2KCl + Cd(OH)_2.$$

2. Amonjak również strąca wodorotlenek kadmu; nadmiar amonjaku rozpuszcza go, powodując powstanie soli kompleksowych, które po rozcieńczeniu ich roztworu wodą i zagotowaniu rozkładają się, wydzielając z powrotem wodorotlenek kadmowy.

3. Cyjanek potasowy strąca biały cyjanek kadmowy:

$$Cd(NO_3)_2 + 2KCN = 2KNO_3 + Cd(CN)_2,$$

który rozpuszcza się w nadmiarze:

$$Cd(CN)_2 + 2KCN = [Cd(CN)_4]K_2.$$

Powstająca sól kompleksowa nie ulega rozkładowi pod wpływem wodorotlenków alkaljów lub amonjaku, natomiast siarkowodór wydziela z niej siarczek kadmowy:

$$[Cd(CN)_4]K_2 + H_2S = 2KCN + 2HCN + CdS.$$

4. Siarkowodór strąca siarczek kadmowy, którego barwa zależy od warunków wykonania strącania i waha się od jasnożółtego do brunatnego koloru. Siarczek kadmowy jest nierozpuszczalny w siarczku amonowym.

Arsen

należy do pierwiastków w naturze bardzo rozpowszechnionych znajduje się w małych ilościach niemal we wszystkich rudach zawierających siarczki. Do najważniejszych rud zaliczamy realgar As_2S_2, aurypigment As_2S_3, lelingit $FeAs_2$, arsenopiryt $Fe(AS)_2$.

Arsen ma barwę stalowo-szarą. Przy ogrzewaniu wydziela charakterystyczny zapach czosnkowy. Arsen rozpuszcza się w kwasie azotowym i wodzie królewskiej.

Przy rozpuszczaniu w słabym kwasie azotowym otrzymuje się kwas arsenawy:

$$As_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2As(OH)_3 + 2NO,$$

a w kwasie stężonym — arsenowy:

$$3As_2 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6AsO(OH)_3 + 10NO.$$

Arsen tworzy dwa różne tlenki, As_2O_3 i As_2O_5. Od pierwszego wywodzą się sole arsenawe, od drugiego arsenowe. Oprócz tego znane też są sole kwasu arsenawego i arsenowego. Wodorotlenki arsenu mają charakter amfoterowy.

a) Reakcje soli arsenawych i kwasu arsenowego.

1. Siarkowodór strąca z roztworów kwaśnych żółty siarczek arsenawy:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = 6HCl + As_2S_3,$$

który rozpuszcza się z pośród kwasów tylko w azotowym stężonym dając kwas arsenowy obok siarkowego i tlenku azotu:

$$3A_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 9H_2SO_4 + 28NO + 6AsO_4H_3.$$

Alkalja, węglan amonowy i siarczki alkaljów i amonu rozpuszczają go łatwo, n. p.:

$$As_2S_3 + 6KOH = 3H_2O + As(OK)_3 + As(SK)_3$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = 3CO_3 + As(ONH_4)_3 + As(SNH_4)_3$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2As(SNH_4)_3.$$

Obok soli kwasu arsenawego $As(OH)_3$ wytwarzają się, jak widzimy, pochodne kwasu siarkoarsenawego $As(SH)_3$, którego w stanie wolnym dotychczas nie otrzymano, gdyż rozkłada się samorzutnie na siarkowodór i siarczek arsenawy, n. p.:

$$As\begin{cases}SNH_4\\SNH_4\\SNH_4\end{cases} + 6HCl = 6NH_4Cl + 3H_2S + As_2S_3.$$

2. Azotan srebrowy strąca żółty arsenin srebrowy z roztworów arseninów:

$$As(OK)_3 + 3AgNO_3 = 3KNO_3 + As(OAg)_3,$$

rozpuszczający się w kwasie azotowym i w amonjaku:

$$As(OAg)_3 + 3HNO_3 = 3AgNO_3 + As(OH)_3$$
$$As(OAg)_3 + 3NH_3 = As(ONH_3Ag)_3.$$

Przy wykonaniu strącania azotanem srebrowym trzeba mieć pewność, że płyn badany zawiera obojętny arsenin, dlatego korzystnie jest dodać zawsze nieco wodorotlenku potasowego lub amonjaku, albo strącenie uskuteczniać amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego, a roztwór arseninu słabo zakwasić kwasem azotowym. W tych warunkach strącenie jest ilościowe:

$$As(OH)_3 + 3Ag(NH_3)_2NO_3 + 3HNO_3 = 6NH_4NO_3 + As(OAg)_3.$$

3. W odróżnieniu od arsenianów, arseniny nie dają z chlorkiem amonowo-magnezowym strątu.

4. Roztwór jodu odbarwia się przez arseniny w obecności dwuwęglanu sodowego:

$$As(OH)_3 + NaHCO_3 + I_2 = NaI + HI + CO_2 + AsO(OH)_3,$$

5. Chlorek cynawy wydziela z silnie kwaśnych roztworów arsenawych połączeń brunatny osad metalicznego arsenu (reakcja (Bettendorfa):

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2As.$$

b) Reakcje związków arsenowych i kwasu arsenowego.

1. Siarkowodór wprowadzony do roztworu kwasu arsenowego początkowo nie wykazuje zmian. Po pewnym jednak czasie następuje wydzielenie osadu składającego się z siarczku arsenawego i siarki. Siarkowodór naprzód powoduje redukcję kwasu arsenowego na arsenawy, który następnie przeobraża się w siarczek arsenawy:

$$AsO_4H_3 + H_2S = H_2O + S + H_3AsO_3$$
$$2AsO_3H_3 + 3H_2S = 6H_2O + As_2S_3.$$

Inaczej reakcja się odbywa w obecności znacznego nadmiaru kwasu solnego. W tym przypadku przy działaniu siarkowodoru w temperaturze niskiej, strąca się arsen w postaci pięciosiarczku arsenu czyli siarczku arsenowego:

$$2AsO_4H_3 + 5H_2S = 8H_2O + As_2S_5.$$

Siarczek arsenowy nie rozpuszcza się we wrzącym kwasie

solnym, rozpuszcza się natomiast w alkaljach, węglanie amonowym i siarczkach alkaljów:

$$As_2S_5 + 6NaOH = 3H_2O + As\left\langle\begin{array}{l} =S \\ (SNa)_3 \end{array}\right. + As\left\langle\begin{array}{l} =S \\ (ONa)_3 \end{array}\right.$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = 3CO_2 + As\left\langle\begin{array}{l} =S \\ (SNH_4)_3 \end{array}\right. + As\left\langle\begin{array}{l} =S \\ (ONH_4)_3 \end{array}\right.$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2As\left\langle\begin{array}{l} =S \\ (SNH_4)_3 \end{array}\right. .$$

Z uzyskanych roztworów można znów wydzielić siarczek arsenowy przez działanie kwasów, n. p.:

$$2AsS(SNH_4)_3 + 6HCl = 6NH_4Cl + 3H_2S + As_2S_5.$$

2. Azotan srebrowy strąca z roztworów obojętnych arsenian srebrowy barwy brunatnej:

$$AsO(ONa)_3 + 3AgNO_3 = 3NaNO_3 + AsO(OAg)_3.$$

rozpuszczalny w kwasach i amonjaku.

3. Chlorek magnezowy strąca w obecności chlorku amonowego i amonjaku biały krystaliczny osad arsenianu magnezoamonowego:

$$AsO_4Na_2H + MgCl_2 + NH_3 = 2NaCl + As\left\langle\begin{array}{l} =O \\ \begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>Mg \\ O\,NH_4 \end{array}\right.$$

niemal nierozpuszczalnego w wodzie amonjakalnej.

Oprócz powyższych reakcyj znamy także takie, które dają oba szeregi związków arsenu. Do takich należy przedewszystkiem metoda Berzeliusa-Marsha, o której jest szczegółowa mowa w rozdziale o moczu.

Antymon.

Metal ten występuje niekiedy w stanie rodzimym w przyrodzie. Do ważniejszych jego rud należą blenda antymonowa $\begin{array}{l} Sb=S \\ \quad \diagdown \\ \qquad O, \\ \quad \diagup \\ Sb=S \end{array}$ senarmontyt Sb_2O_3, i antymonit Sb_2S_3.

Antymon jest metalem srebrzysto-białym, rozpuszczalnym w wodzie królewskiej. Kwas azotowy przemienia go w tlenek antymonowy i antymonawy, mało w nim rozpuszczalne.

Antymon wytwarza trzy tlenki: Sb_2O_3, Sb_2O_5 i Sb_2O_4.

a) Reakcje związków antymonawych.

1. Woda strąca z roztworów soli antymonawych sól zasadową, która w obecności znacznych ilości wody przemienia się w tlenek. Reakcja odbywa się zatem w stadjach następujących:

$$Sb\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + HOH = HCl + Sb\begin{cases}OH\\Cl\\Cl\end{cases}$$

$$Sb\begin{cases}OH\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = 2HCl + Sb\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

$$2Sb(OH)_3 = 3H_2O + Sb_2O_3.$$

2. Wodorotlenki alkaljów strącają kwas meta-antymonawy:

$$SbCl_3 + 3KOH = Sb\begin{cases}OH\\O\end{cases} + 3KCl + H_2O.$$

Podobny efekt ma działanie węglanów alkaljów i amonjaku.

3. Siarkowodór strąca pomarańczowy siarczek antymonawy:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = 6HCl + Sb_2S_3,$$

który jest dość łatwo rozpuszczalny w kwasie solnym więcej stężonym. Chcąc zatem uzyskać zupełne strącenie, należy płyn przed wprowadzeniem siarkowodoru silnie rozcieńczyć wodą.

Siarczek antymonawy rozpuszcza się w siarczku amonowym:

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2Sb(SNH_4)_3,$$

tworząc sole kwasu siarkoantymonawego. Przy użyciu żółtego siarczku amonu otrzymuje się pochodne kwasu siarkoantymonowego:

$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = SbS(SNH_4)_3 + SbS_3NH_4.$$

Utworzone sole siarkokwasów ulegają pod wpływem kwasów mineralnych rozkładowi:

$$2Sb(SNH_4)_3 + 6HCl = 6NH_4Cl + 2Sb(SH)_3$$

$$2Sb(SH)_3 = 3H_2S + Sb_2S_3.$$

4. Cynk wydziela z roztworów soli antymonu metaliczny antymon. Reakcję wykonywa się na blaszce platynowej; do kropli płynu umieszczonej na tej ostatniej wkłada się kawałek cynku tak, aby się stykał bezpośrednio z platyną. Antymon wydziela się na platynie w postaci czarnej plamy (porównaj analogiczną reakcję cyny).

5. Jodek potasu nie wydziela pod wpływem soli antymonawych jodu (porównaj sole antymonowe).

b) Reakcje związków antymonowych.

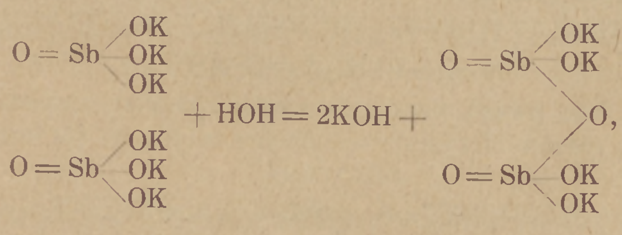
Kwas antymonowy wytwarza się przy działaniu stężonego kwasu azotowego na antymon. Przy prażeniu miernem przemienia się w tlenek antymonu Sb_2O_5, rozpuszczalny w kwasie solnym, z wytworzeniem chlorku antymonowego:

$$Sb_2O_5 + 10HCl = 5H_2O + 2SbCl_5.$$

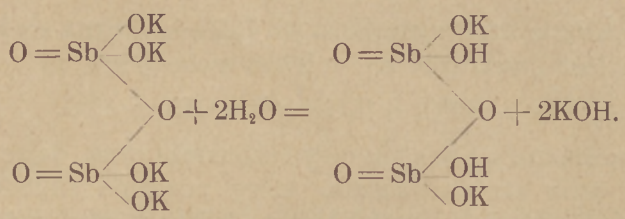
Chlorek antymonowy w wodnych roztworach ulega łatwo hydrolizie, dając tlenochlorek antymonowy, który pod wpływem większych jeszcze ilości wody przy ogrzewaniu przeobraża się w kwas antymonowy:

$$SbCl_5 + 2H_2O = 4HCl + SbO_2Cl$$
$$SbO_2Cl + 2HOH = HCl + SbO_4H_3.$$

Sole ostatnio wspomnianego kwasu zwane orto-antymonianami, łatwo ulegają pod wpływem wody hydrolizie, przemieniając się w pyro-antymoniany, n. p.:



łatwo w wodzie rozpuszczalne, przemieniające się pod wpływem wrzącej wody w kwaśne pyro-antymoniany, w wodzie trudno rozpuszczalne:



1. Siarkowodór strąca z roztworów kwaśnych pomarańczowy siarczek antymonowy:

$$2SbCl_5 + 5H_2S = 10HCl + Sb_2S_5,$$

który rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym, z wydzieleniem siarkowodoru i siarki:

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 3H_2S + S_2 + 2SbCl_3.$$

Siarczek amonu lub potasu i wodorotlenki alkaljów rozpuszczają go również, jest natomiast nierozpuszczalny w węglanie amonu. Pod wpływem siarczków wytwarzają się siarkosole:

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2SbS(SNH_4)_3,$$

które pod wpływem kwasów dają z powrotem siarczek antymonowy:

$$2SbS(SNH_4)_3 + 6HCl = 6NH_4Cl + 3H_2S + Sb_2S_5.$$

2. Wodór in statu nascendi przeobraża połączenia antymonu wogóle w antymonjak, który w wyższej temperaturze rozkłada się na antymon i wodór. Fakt ten wyzyskać można do wykrywania antymonu metodą M a r s h a (porównaj analizę moczu).

3. Jodowodór redukuje związki antymonowe na antymonawe z wydzieleniem jodu:

$$SbCl_5 + 2HI = 2HCl + SbCl_3 + I_2.$$

Cyna.

Cyny w stanie rodzimym w przyrodzie nie spotkano. Główna ruda ma skład Sn_2O_4 (t. zw. kasyteryt).

Cyna jest metalem srebrzysto-białym. W kwasie solnym rozpuszcza się dając chlorek cynawy:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

W kwasie azotowym (cięż. wł. 1, 2—1, 3) cyna się nie rozpuszcza, lecz przemienia się w kwas meta-cynowy:

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3SnO(OH)_2 + 4NO.$$

Rozcieńczony kwas azotowy rozpuszcza cynę, dając azotan cynawy obok azotanu amonu, który powstaje skutkiem redukcyjnego działania wydzielonego jednocześnie wodoru na kwas azotowy:

$$Sn + 2HNO_3 = Sn(NO_3)_2 + H_2,$$

Stężony kwas siarkowy także rozpuszcza cynę, dając siarczan cynowy:

$$Sn + 4H_2SO_4 = 2SO_2 + 4H_2O + Sn(SO_4)_2.$$

Cyna wytwarza dwa tlenki SnO i SnO_2.

a) Reakcje soli cynawych.

1. Wodorotlenki potasowców dają biały galaretowaty osad wodorotlenku cynawego:

$$SnCl_2 + 2KOH = 2KCl + Sn(OH)_2,$$

który w nadmiarze rozpuszcza się łatwo, dając sól:

$$Sn(OH)_2 + KOH = H_2O + Sn\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OK\end{matrix}.$$

Ponieważ wodorotlenek cynawy ropuszcza się także w kwasie solnym, więc wynika z tego, że zaliczyć go wypada do związków amfoterowych.

2. Amonjak i węglany potasowców strącają wodorotlenek cynawy nierozpuszczający się w tych odczynnikach.

$$SnCl_2 + 2NH_4OH = 2NH_4Cl + Sn(OH)_2$$
$$SnCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaCl + CO_2 + Sn(OH)_2.$$

3. Siarkowodór strąca z roztworów niezbyt kwaśnych brunatny osad siarczku cynawego:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl.$$

Siarczek cynawy nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza się natomiast w wielo-siarczkach potasowców i amonu, natomiast nie rozpuszcza się w amonjaku i wę-

glanie amonu. Zachowanie się to odróżnia ten siarczek od siarczków arsenu i antymonu:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = Sn\begin{cases} \diagup\!\!\diagup S \\ -SNH_4 \\ \diagdown SNH_4 \end{cases}.$$

Utworzona siarkosól rozkłada się pod wpływem kwasu solnego dając żółty siarczek cynowy:

$$SnS(SNH_4)_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + SnS_2 + H_2S.$$

4. Chlorek rtęciowy powoduje w roztworach soli cynawych powstanie białego osadu chlorku rtęciawego:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2,$$

który w obecności znacznego nadmiaru soli cynawej może ulec redukcji na rtęć metaliczną:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg.$$

5. Cynk metaliczny wydziela z roztworów soli cyny (zarówno cynawych jak cynowych) cynę w postaci gąbczastej. Należy się wystrzegać obecności większych ilości kwasu solnego, gdyż wydzielona cyna oddzielona mechanicznie od cynku przez gwałtownie wydzielający się wodór, ulegnie znów rozpuszczeniu.

Reakcje soli cynowych.

Do trwałych soli tego szeregu należą tylko chlorowcowe pochodne, jak chlorek cynowy $SnCl_4$. Siarczan $Sn(SO_4)_2$ lub azotan $Sn(NO_3)_4$ ulegają pod wpływem wody nader łatwo rozkładowi na kwas i wodorotlenek cynowy. W obecności bardzo znacznego nadmiaru wody chlorek cynowy zresztą także ulega hydrolizie, wydzielając biały wodorotlenek cynowy:

$$SnCl_4 + 4HOH = 4HCl + Sn(OH)_4,$$

zwany także kwasem cynowym, który wysuszony nad kwasem siarkowym ma wzór $SnO(OH)_2$. Ten ostatni rozpuszcza się łatwo w kwasie solnym dając chlorek cynowy.

1. Wodorotlenek potasowy strąca biały osad wodorotlenku cynowego:

$$SnCl_4 + 4KOH = 4KCl + Sn(OH)_4,$$

łatwo rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika:

$$Sn(OH)_4 + 2KOH = [Sn(OH)_6]K_2.$$

2. Węglan potasowy również powoduje powstawanie wodorotlenku cynowego:

$$SnCl_4 + 2K_2CO_3 + 2H_2O = 4KCl + 2CO_2 + Sn(OH)_4,$$

rozpuszczalnego w nadmiarze węglanu. Węglan sodowy daje ten sam rezultat, atoli utworzony kwas cynowy rozpuszcza się w nadmiarze sody trudniej, niż w potażu.

Polimerycznym z kwasem cynowym, otrzymanym według powyższych sposobów, jest t. zw. kwas meta-cynowy, który się otrzymuje przy ogrzewaniu cyny z gorącym kwasem azotowym o ciężarze właściwym 1·3. Własności tego ciała są całkiem odmienne od normalnego kwasu cynowego. Ten ostatni rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych z łatwością, a kwas meta-cynowy jest nierozpuszczalny. Kwas solny stężony przeobraża kwas meta-cynowy w pewien chlorek, w kwasie solnym stężonym nierozpuszczalny, lecz rozpuszczalny w wodzie. Chlorkowi temu nadają wzór $Sn_5O_5Cl_2(OH)_8$. Roztwór tego związku daje odczyny następujące:

3. Dodatek kwasu solnego powoduje strącenie białego osadu o przypuszczalnym składzie:

$$Sn_5O_5Cl_4(OH)_6 + 4H_2O.$$

4. Zagotowanie rozczynu powoduje wydzielenie kwasu meta-cynowego, nierozpuszczalnego w rozwodnionym kwasie solnym.

5. Kwas siarkowy strąca siarczan biały, przemieniający się przy gotowaniu z wodą w kwas meta-cynowy.

6. Wodorotlenek potasowy strąca kwas meta-cynowy, który w razie nadmiaru stężonego roztworu odczynnika nie ulega rozpuszczeniu, lecz przemienia się w cynian, rozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonym wodorotlenku potasowym:

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 2KOH = 2KCl + Sn_5O_5(OH)_{10}$$
$$Sn_5O_5(OH)_{10} + 2KOH = 2H_2O + Sn_5O_5(OK)_2(OH)_8.$$

7. Amonjak strąca również kwas metacynowy.

8. Siarkowodór strąca wszelkie sole lub związki cynowe w postaci siarczku cynowego:

$$SnCl_4 + 2H_2S = 4HCl + SnS_2$$

$$Sn_5O_5Cl_2(OH)_8 + 10H_2S = 2HCl + 13H_2O + 5SnS_2.$$

Siarczek cynowy rozpuszcza się w siarczku amonowym, dając siarko-sól; dodatek kwasu solnego odtwarza siarczek:

$$Sn\begin{cases} =S \\ -SNH_4 \\ -SNH_4 \end{cases} + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + SnS_2.$$

9. Chlorek rtęciowy nie powoduje w roztworach soli cynowych osadu.

Złoto.

Złoto pojawia się przeważnie w stanie rodzimym w przyrodzie. Najlepszym rozpuszczalnikiem na złoto jest woda królewska.

$$2Au + 2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 2NO + 2AuCl_3.$$

$$AuCl_3 + HCl = [AuCl_4]H \text{ (kw. złotochlorowodorowy).}$$

Złoto daje dwa tlenki: Au_2O i Au_2O_3.

Sole złota są na ogół związkami mało trwałemi.

Reakcje soli złotowych.

1. Wodorotlenek potasowy lub sodowy strąca czarno-brunatny osad wodorotlenku złotowego, który w nadmiarze odczynnika jest rozpuszczalny:

$$AuCl_3 + 3KOH = 3KCl + Au(OH)_3$$

$$Au(OH)_3 + KOH = 2H_2O + Au\begin{cases} =O \\ -OK \end{cases}.$$

2. Amonjak strąca t. zw. złoto wybuchające w postaci brudno-żółtego osadu; reakcję formułowano:

$$[AuCl_4]H + 6NH_3 + 3H_2O = 4NH_4Cl + \left[Au\begin{matrix}(NH_3)_2 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]OH,$$

który w stanie suchym łatwo eksploduje (pod wpływem ogrzewania lub uderzania).

3. Sole żelazawe strącają złoto w postaci brunatnego osadu:

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + Au.$$

4. Podobnie redukująco działa kwas szczawiowy, arsenowodór i antymonjak, a także chlorek cynawy. n. p.:

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au$$
$$2AuCl_3 + SbH_3 = SbCl_3 + 3HCl + 2Au.$$

5. Cynk działa również redukująco, wydzielając złoto w postaci wolnej. Przy użyciu bardzo rozcieńczonych roztworów utworzone złoto pozostaje w roztworze w postaci koloidalnej, nadając płynowi zabarwienie purpurowe.

6. Siarkowodór strąca w temp. niskiej czarny siarczek złota:

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 24HCl + H_2SO_4 + 4Au_2S_2,$$

który w żółtym siarczku potasowym się rozpuszcza, dając sól siarkokwasu:

$$Au_2S_2 + K_2S_2 = 2Au\begin{smallmatrix}\diagup SK\\ \diagdown S\end{smallmatrix}.$$

W temperaturze wyższej siarkowodór wydziela z soli złota metaliczne złoto:

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 24HCl + 3H_2SO_4 + 8Au.$$

Platyna.

W naturze platyna znajduje się tylko w stanie rodzimym. Rozpuszcza się tylko w wodzie królewskiej, daje kwas platynochlorowodorowy $PtCl_6H_2$. Znane są dwa tlenki: PtO i PtO_2, bardzo zresztą nietrwałe.

Reakcje soli platynowych.

1. Chlorki amonu i potasu powodują w roztworze kwasu platynochlorowodorowego żółte krystaliczne osady:

$$[PtCl_6]H_2 + 2KCl = 2HCl + [PtCl_6]K_2$$
$$[PtCl_6]H_2 + 2(NH_4)Cl = 2HCl + [PtCl_6](NH_4)_2.$$

Obie te sole są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie; w alkoholu i stężonych roztworach chlorku potasowego lub amonowego zupełnie nierozpuszczalne.

2. Siarkowodór strąca w temperaturze wyższej ciemnobrunatny siarczek platynowy:

$$[PtCl_6]H_2 + 2H_2S = 6HCl + PtS_2.$$

Siarczek ten rozpuszcza się, aczkolwiek trudno, w roztworach wielosiarczku potasu. Kwasy rozkładają wytworzoną sól siarkokwasu z wydzieleniem siarczku platynowego.

3. Środki redukcyjne, jak sole żelazawe, kwas szczawiowy, mrówkowy, wydzielają platynę metaliczną.

Reakcje metali grupy pierwszej.

Metale zaliczane do tej grupy strącają się w postaci chlorków pod wpływem kwasu solnego. Z więcej znanych metali zaliczamy tutaj srebro, rtęć (w postaci pochodnych rtęciawych) ołów, tal, a po części wolfram.

Srebro.

Srebro występuje w przyrodzie w stanie rodzimym, ale głównie w rudach w związku z ołowiem, arsenem i antymonem. Rudami takiemi są; srebro rogowe $AgCl$, błyszcz srebrowy Ag_2S, następnie $Sb(SAg)_3$ i $As(SAg)_3$.

Srebro rozpuszcza się łatwo w kwasie azotowym. W rozcieńczonym kwasie solnym i siarkowym jest nierozpuszczalne, rozpuszcza się natomiast we wrzącym stężonym kwasie siarkowym:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + Ag_2SO_4.$$

Srebro wytwarza trzy rodzaje tlenków: Ag_4O, Ag_2O i Ag_2O_2.

Reakcje srebra.

1. Wodorotlenki potasowców strącają brunatny tlenek srebrowy:

$$2AgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + H_2O + Ag_2O,$$

nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, lecz rozpuszczalny w kwasie azotowym i amonjaku. Z roztworu amonjakalnego wydziela się po pewnym czasie czarny osad srebra wybuchającego składu $[AgNH_3]_2O$.

2. Amonjak dodany do roztworu azotanu srebrowego lub wogóle obojętnego roztworu soli srebrowej strąca brunatny tlenek srebrowy Ag_2O, który pod wpływem nadmiaru amonjaku przeobraża się w związek $Ag(NH_3)_2OH$:

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[AgNH_3)_2]OH.$$

3. Węglan sodowy strąca biały węglan:

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2CO_3.$$

Węglan amonowy również strąca węglan srebrowy, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

4. Kwas solny i rozpuszczalne chlorki strącają biały serowaty chlorek srebrowy:

$$AgNO_3 + HCl = HNO_3 + AgCl.$$

Chlorek srebrowy rozpuszcza się nieco w wodzie, staje się atoli w niej zupełnie nierozpuszczalnym w obecności azotanu srebrowego lub kwasu chlorowodorowego.

W amonjaku chlorek srebrowy rozpuszcza się z łatwością:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl,$$

a kwas azotowy dodany do roztworu otrzymanego strąca z powrotem chlorek srebrowy:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = 2NH_4 . NO_3 + AgCl.$$

Podobnie łatwo jak w amonjaku, rozpuszcza się też chlorek srebrowy w cyjanku potasowym:

$$AgCl + 2KCN = [Ag(CN)_2]K + KCl.$$

Związek utworzony ulega łatwo rozkładowi pod wpływem kwasu azotowego, dając cyjanek srebrowy:

$$[Ag(CN)_2]K + HNO_3 = KNO_3 + HCN + AgCN.$$

Wreszcie na uwagę zasługuje, że chlorek srebrowy rozpuszcza się łatwo w tiosiarczanie sodowym:

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 = [Ag_2(S_2O_3)_3]Na_4 + 2NaCl.$$

5. Jodek potasu daje żółty serowaty jodek srebrowy, prawie nierozpuszczalny w amonjaku, łatwo rozpuszczalny w cyjanku potasowym i tiosiarczanie sodowym.

6. Środki redukcyjne, jak siarczan żelazawy, wydzielają z obojętnych roztworów srebro metaliczne. Podobnie działa cynk.

7. Siarkowodór strąca zarówno z kwaśnych, jak amonjakalnych roztworów, czarny siarczek srebrowy:

$$2AgNO_3 + H_2S = 2HNO_3 + Ag_2S.$$

8. Chromian potasu strąca brunatno-czerwony chromian srebrowy:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = 2KNO_3 + Ag_2CrO_4,$$

rozpuszczalny w amonjaku lub kwasie azotowym.

9. Dwuchromian potasowy strąca czerwono-brunatny dwuchromian srebrowy, także rozpuszczalny w amonjaku i kwasie azotowym:

$$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = 2KNO_3 + Ag_2Cr_2O_7.$$

Reakcje soli ołowiawych i rtęciawych opisano wyżej przy ogólnych reakcjach tych metali.

Bieg rozbioru chemicznego jakościowego.

Po poznaniu reakcyj metali przystępujemy obecnie do opisu metod, zapomocą których można na zasadzie odmiennego zachowania się poszczególnych metalów do odczynników wykrywać je obok siebie.

Zadanie upraszcza się dzięki temu, że, jak widzieliśmy, metale dadzą się rozbić na pewne grupy, wśród których spotykamy metale o analogicznem zachowaniu się względem odczynników grupowych.

Mając do dyspozycji roztwór, który ma być badany na składniki metaliczne, zadajemy go przedewszystkiem kwasem solnym, t. j. odczynnikiem na metale grupy pierwszej. W razie utworzenia się osadu możemy mieć do czynienia z solami srebra, rtęciawemi lub ołowiawemi. Te ostatnie nie strącają się atoli w zupełności i dlatego przesącz od osadu należy w dalszym ciągu badać na ołów, jak opisano przy grupie siarkowodorowej.

Otrzymany osad może zawierać AgCl, Hg_2Cl_2 i $PbCl_2$. Zbieramy go na sączku, przemywamy małą ilością zimnej wody, a następnie umieszczamy we wrzącej wodzie, przez pewien czas (5—10 minut) gotujemy i sączymy. Część nierozpuszczalna osadu może się składać z AgCl i Hg_2Cl_2, a w wodzie gorącej rozpuści się $PbCl_2$.

Część nierozpuszczalną odsącza się i traktuje amonjakiem; do roztworu przejdzie chlorek srebrowy w postaci związku $Ag(NH_3)_2Cl$, a chlorek rtęciawy przemieni się w czarną nierozpuszczalną mieszaninę $Hg(NH_2)Cl + Hg$. Obecność chlorku srebrowego w roztworze amonjakalnym wykaże się w ten spo-

sób, że po dodaniu kwasu azotowego strąci się nierozpuszczalny biały, serowaty osad $AgCl$.

Roztwór wodny gorący, mogący zawierać chlorek ołowiawy (patrz wyżej), da po oziębieniu w razie dostatecznego stężenia biały krystaliczny osad $PbCl_2$. Ponadto wykonać inne reakcje na ołów.

Przesącz od chlorków metali grupy pierwszej traktuje się albo nasyconą wodą siarkowodorową, albo gazowym siarkowodorem. Korzystnie jest podgrzewać przytem płyn zlekka. Uważać, aby płyn był siarkowodorem przesycony. Utworzony osad może składać się z następujących siarczków: HgS, PbS, CuS, Bi_2S_3, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS lub SnS_2. Zbieramy go na sączku, przemywamy wodą siarkowodorową, umieszczamy w miseczce porcelanowej i po dodaniu żółtego siarczku amonowego zlekka w ciągu krótkiego czasu ogrzewamy. W tych warunkach rozpuszczą się siarczki arsenu, antymonu i cyny. Sączymy, a część nierozpuszczoną umieszczamy, po przemyciu wodą siarkowodorową, w parowniczce porcelanowej, dodajemy kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1·2 (± 32%-wy) i ogrzewamy. W tych warunkach rozpuszczą się siarczki ołowiu, miedzi, bizmutu i kadmu, a nie rozpuści się siarczek rtęciowy. Dalsze postępowanie uwidacznia schemat następujący:

<table>
<tr>
<td rowspan="3">Pozostałość (HgS) nierozpuszczalna w kwasie azotowym. Rozpuścić w wodzie królewskiej i odparować do sucha. Dodać wody i odsączyć od wydzielonej siarki. Z uzyskanym roztworem wykonać próby następujące: dodać chlorku cynawego; utworzy się biały osad Hg_2Cl_2, który pod wpływem nadmiaru odczynnika stanie się szary. Dodatni wynik tych prób dowodzi obecności rtęci.</td>
<td colspan="3">Roztwór zawierać może $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$. Stęża się go przez odparowanie, dodaje parę sześciennych centymetrów rozcieńczonego kwasu siarkowego i ogrzewa na parowniczce tak dalece, aż poczną wydobywać się białe dymy kwasu siarkowego. Po ochłodzeniu dodaje się nieco wody i sączy.</td>
</tr>
<tr>
<td rowspan="2">Pozostałość biała na sączku wskazuje na ołów. Dla kontroli można wykonać doświadczenie następujące: próbkę osadu umieszcza się na zwęglonej zapałce i ogrzewa w płomieniu redukującym; utworzy się Pb, który pod wpływem HNO_3 łatwo się rozpuści</td>
<td colspan="2">Roztwór może zawierać $CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$. Dodaje się amonjaku i sączy.</td>
</tr>
<tr>
<td>Na sączku może pozostać biały $BiSO_4OH$. Dla kontroli postępuje się tak: osad przemywa się wodą, rozpuszcza w kwasie solnym i zadaje roztwór kwaśny alkalicznym roztworem cyninu potasu. Wytworzenie się czarnego osadu dowodzi obecności bizmutu.</td>
<td>Roztwór niebieski dowodzi obecności miedzi. Dodaje się cyjanku potasowego aż do odbarwienia płynu i wprowadza siarkowodór. Utworzenie się żółtego osadu dowodzi obecności kadmu.</td>
</tr>
</table>

Następnie przystępujemy do badania roztworu w żółtym siarczku amonowym (patrz wyżej). Roztwór ten może zawierać sole siarkokwasów arsenu, antymonu i cyny: $AsS_4(NH_4)_3$, $SbS_4(NH_4)_3$ i $SnS_3(NH_4)_2$.

Roztwór (t. j. przesącz od siarczków wyżej omówionych, w siarczku amonu nierozpuszczalnych) rozcieńcza się wodą i zakwasza kwasem solnym. Płyn następnie podgrzewa się do wrzenia i sączy. Na sączku mogą być, oprócz wydzielonej siarki, As_2S_5, Sb_2S_5 i SnS_2. Mieszaninę tę wygotowywa się roztworem węglanu amonowego.

Część nierozpuszczona przez węglan amonowy może zawierać Sb_2S_3, SnS_2 i siarkę. Rozpuszcza się ją w mocnym kwasie solnym (1 : 1), przyczem otrzyma się $SbCl_3$ i $SnCl_4$. Roztwór stęża się, a kroplę umieszcza na blaszce platynowej, wkłada do płynu kawałek cynku tak, aby oba metale się zetknęły. Po kilku sekundach usuwa się cynk i przekonywa się, czy powstała czarna, w kwasie solnym nierozpuszczalna plama. Obecność jej wskazuje na antymon. Po przekonaniu się o obecności antymonu ponownie wkłada się do płynu cynk i trzyma go tak długo, aż nastąpi zupełna przerwa w wydzielaniu się wodoru. Po spłókaniu całości wodą (przyczem należy uważać, aby nie nastąpiła przerwa kontaktu platyny i cynku) rozpuszcza się wydzieloną szarą metaliczną masę w kilku kroplach stężonego kwasu solnego i dodaje kilka kropli roztworu chlorku rtęciowego. Pojawienie się białego osadu udowodni obecność cyny.

Roztwór w węglanie amonowym zawiera:

$$AsS_4(NH_4)_3 \text{ i } AsSO_3(NH_4)_3.$$

Po dodaniu kwasu solnego wydzieli się żółty siarczek arsenu. W celu dodatkowego potwierdzenia obecności arsenu traktuje się siarczek wydzielony amonjakalnym roztworem wody utlenionej, przyczem powstaje sól amonowa kwasu arsenowego:

$$AsS_4(NH_4)_3 + AsSO_3(NH_4)_3 + 20H_2O_2 + 10NH_4OH = 2AsO_4(NH_4)_3 + 5(NH_4)_2SO_4 + 25H_2O$$

Z otrzymanego roztworu strąca chlorek magnezowy biały krystaliczny arsenian magnezowo-amonowy.

Po uskutecznieniu rozbioru grupy metali siarkowodorowej przystępujemy do badania przesączu, zawierającego metale pozostałych grup. W tym celu rzeczony przesącz zadajemy amonjakiem aż do odczynu słabo alkalicznego, następnie podgrzewamy płyn do wrzenia i dodajemy kroplami siarczku amonowego. Otrzymamy CoS, NiS, FeS, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, UO_2S, MnS, ZnS. Osad odsączamy i przemywamy wodą zadaną kilku kroplami siarczku amonowego. Przesącz zawiera metale grupy ziem alkalicznych, magnez i alkalja.

Osad umieszczamy w miseczce porcelanowej i traktujemy zimnym, dwu-normalnym kwasem solnym, płyn mieszamy i z chwilą gdy przestanie wydzielać się siarkowodór, sączymy.

<table>
<tr>
<td rowspan="4">Część nierozpuszczalna barwy czarnej może zawierać CoS i NiS. W celu wykrycia niklu rozpuszczamy część osadu w kilku kroplach wody królewskiej, odparowujemy do sucha, rozpuszczamy pozostałość w małej ilości wody, zadajemy ostrożnie cyjankiem potasowym aż do rozpuszczenia się osadu, następnie po dodaniu 3 cm³ ługu sodowego wprowadzamy do roztworu chlor lub wodę bromową. W razie obecności niklu utworzy się czarny osad. Drugą część osadu rozpuszczamy również w wodzie królewskiej, a po odparowaniu kwasu i rozpuszczeniu pozostałości w wodzie dodajemy parę kubicznych centym. stężonego roztworu azotynu potasu i zadajemy kwasem octowym. Po 12-godzinnem staniu w razie obecności kobaltu wydzieli się żółty krystaliczny osad [1].</td>
<td colspan="5">W roztworze mogą się znajdować $FeCl_2$, UO_2Cl_2, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ i ewentualne ślady $NiCl_2$. Płyn koncentruje się przez odparowanie, utlenia przez dodanie 1—2 cm³ stężonego kwasu azotowego, dodaje ługu sodowego aż do wybitnie alkalicznej reakcji, zagotowuje i sączy.</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="3">Osad utworzony może zawierać $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $U_2O_7Na_2$, $Mn(OH)_2$ i ewent. $Ni(OH)_2$. Rozpuszcza się go w możliwie małej ilości stężonego kwasu solnego, rozcieńcza małą ilością wody i gotuje roztwór w ciągu kilku minut. Następnie dodaje się chlorku amonu i strąca wrzący płyn amonjakiem (ten ostatni musi być w słabym nadmiarze) i sączy szybko.</td>
<td colspan="2">Przesąc alkaliczny zakwasza się kwasem solnym, zadaje amonjakiem i sączy.</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="2">Osad powstający może zawierać $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2U_2O_7$. Rozpuszcza się go znów w kwasie solnym, dodaje znaczny nadmiar węglanu am. nowego i zagotowuje płyn. Osad wytworzony może zawierać $Fe(OH)_3$ i $Cr(OH)_3$, a przesącz od niego uran jako $(UO_2).(CO_3)_3.(NH_4)_4$.</td>
<td rowspan="2">Roztwór może zawierać $MnCl_2$ i ślady $NiCl_2$. W celu wykrycia manganu odparowywa się płyn do sucha i stapia część pozostałości z mieszaniną sody i saletry na blaszce platynowej. Kolor zielony utworzonego stopu jest dowodem obecności manganu.</td>
<td rowspan="2">Osad biały jest wskazówką obecności glinu. Potwierdzenie otrzymuje się ogrzewając osad w uszku platynowem z azotanem kobaltawym. Glin zdradzi się powstaniem błękitnego stopu. (Thénard).</td>
<td rowspan="2">Przesącz może zawierać cynk. Zakwaszamy go kw. octowym i wprowadzamy siarkowodór. Osad biały będzie dowodem obecności cynku (ZnS).</td>
</tr>
<tr>
<td>W celu wykrycia w osadzie żelaza rozpuszczamy część w kwasie solnym, dodajemy wody, a potem żelazocyjanku potasowego. Błękitny osad będzie dowodem obecności żelaza. Drugą część stapiamy z sodą i saletrą. Stop rozpuszczamy w wodzie, zakwaszamy kw. octowym i dodajemy $AgNO_3$. Czerwony osad będzie dowodem chromu.</td>
<td>Roztwór, mogący zawierać uran, zakwaszamy kw. solnym i zadajemy żelazocyjankiem potasowym. Osad brunatny będzie dowodem obecności uranu.</td>
</tr>
</table>

[1]) Perła boraksowa zabarwia się pod wpływem Co na niebiesko.

Oddzielenie metali grupy ziem alkalicznych i magnezu od potasowców uskutecznia się w sposób następujący.

Przesącz od osadu spowodowanego siarczkiem amonu koncentruje się w razie potrzeby przez odparowanie, a następnie zadaje w temperaturze wrzenia roztworu węglanem amonowym i amonjakiem. Wapń, stront i bar strącą się w tych warunkach w postaci węglanów. Osad uzyskany zbiera się na sączku i przemywa gorącą wodą. Następnie rozpuszcza się go w możliwie małej ilości rozcieńczonego kwasu azotowego i roztwór odparowywa ostrożnie w tygielku porcelanowym do sucha. Baczyć przytem należy, aby nie nastąpił przez zbyt silne ogrzewanie rozkład utworzonych azotanów. Część tych ostatnich rozpuszcza się w celu wykonania przedwstępnej próby w wodzie i dodaje roztworu gipsu. Jeżeli roztwór gipsu nie spowoduje natychmiast osadu, w takim razie niema ani baru, ani strontu, a obecnym będzie tylko wapń. Jeżeli gips powoduje osad po pewnym czasie dopiero, wtedy obecnym jest stront, a może i wapń, lecz nieobecny bar; wreszcie jeżeli gips daje osad natychmiast, w takim razie obecnym jest bar, a może także stront i wapń. W ostatnim przypadku wykonać należy dalsze badanie na wszystkie trzy wspomniane metale. W tym celu resztę uzyskanych azotanów, zupełnie uwolnionych od wilgoci przez ostrożne ogrzewanie, traktuje się w małym tygielku kilkunastu kroplami absolutnego alkoholu. Po dokładnem wymieszaniu zawartości tygielka sączy się przez filtr zmoczony absolutnym alkoholem. Część nierozpuszczalna w alkoholu może zawierać $Ca(NO_3)_2$ (ślady), $Ba(NO_3)_2$ i $Sr(NO_3)_2$. W przesączu znajdować się będzie $Ca(NO_3)_2$.

Część nierozpuszczalną w alkoholu wyciąga się czterokrotnie 2—3 cm^3 absolutnego alkoholu w celu usunięcia przymieszanego azotanu wapnia. Pozostałość zadaje się 3-ma cm stężonego kwasu solnego, odparowywa do sucha i powtarza cały zabieg w celu przemienienia azotanów w chlorki. Uzyskane chlorki ekstrahuje się następnie 95% alkoholem. Ten ostatni rozpuszcza tylko chlorek strontu. Przesącz mogący zawierać ten chlorek odparowujemy i badamy na stront spektroskopem (charakterystyczna błękitna linja $\lambda = 460{\cdot}8\ \mu\mu$). Również spektroskopem badamy na bar tę część chlorków, która w alkoholu

95% nie uległa rozpuszczeniu. Bar daje szereg linij, najważniejsza odpowiada $\lambda = 553{\cdot}5\ \mu\mu$.

Co się tyczy wreszcie roztworu absolutnie-alkoholowego, w którym znajdować się może azotan wapniowy, to po odparowaniu alkoholu wykonywamy próbę spektroskopową. Stwierdzenie linij ($\lambda = 620{\cdot}6,\ 554{\cdot}3,\ 551{\cdot}7$) wapniowych wykaże obecność wapnia.

Po zbadaniu grupy metali ziem alkalicznych przystępujemy do badania na magnez i alkalja. W tym celu przesącz od wspomnianych węglanów odparowujemy do sucha i słabo prażymy w celu usunięcia soli amonowych. Pozostałość rozpuszczamy w małej ilości rozcieńczonego kwasu solnego, sączymy od węgla, który zwykle pojawia się skutkiem rozkładu zanieczyszczeń węglanu amonowego i dzielimy przesącz na dwie nierówne części.

Część mniejszą przeznaczamy do badania na magnez. Dodajemy do niej nieco amonjaku i, jeżeli powstanie osad, także chlorku amonowego, ażeby spowodować rozpuszczenie się osadu, a następnie fosforanu sodowego i znaczniejszą ilość amonjaku. Biały, krystaliczny osad będzie dowodem obecności magnezu.

Część drugą, większą, umieszczoną w parowniczce, zadajemy przedewszystkiem chlorkiem barowym, w celu przemienienia siarczanów w chlorki, następnie wodą barową w takiej ilości, aby odczyn płynu był silnie alkaliczny, gotujemy płyn i sączymy. Na sączku pozostanie wodorotlenek magnezowy, na który dalej nie zwracamy uwagi, a w przesączu znajdować się mogą wodorotlenki potasu i sodu, obok wodorotlenku baru. Bar usuwa się, wprowadzając do gorącego płynu bezwodnik węglowy, a przesącz od węglanu barowego bada się, po stężeniu płynu, na potasowce najlepiej drogą widmową. Sód charakteryzuje się silną linją żółtą, a potas linją czerwoną ($\lambda = 769{\cdot}8\ \mu\mu$) i trudniej dostrzegalną linją fioletową ($\lambda = 404{\cdot}4\ \mu\mu$).

B. Wykrywanie anjonów.

Ponieważ w celu wykrywania metaloidów prawie zawsze przemienia się je w odpowiednie kwasy, więc rozdział niniejszy może też być uważany jako poświęcony chemji analitycznej

metaloidów. Z punktu widzenia analitycznego dzieli się kwasy według Bunsena na siedm grup, przyczem wytyczną jest różna rozpuszczalność soli srebrowych i barowych poszczególnych kwasów.

Grupa I

obejmuje kwasy, których sole srebrowe są nierozpuszczalne ani w wodzie ani w kw. azotowym, a sole barowe rozpuszczalne w wodzie. Tutaj należą kwasy chlorowcowodorowe, kwasy żelazo- i żelazicyjanowodorowy, kwas kobalticyjanowodorowy, rodano-wodorowy, podchlorawy i azotowodorowy.

Grupa II

obejmuje kwasy, których sole srebrowe są rozpuszczalne w kwasie azotowym, w wodzie trudno lub nierozpuszczalne, a sole barowe w wodzie rozpuszczalne. Są to siarkowodór, seleno- i tellurowodór, kwas azotawy (z kwasów organicznych octowy, cyjanowy i mrówkowy).

Grupa III.

Tutaj należą kwasy, których sole srebrowe mają barwę białą, są w kw. azotowym rozpuszczalne; sole barowe w wodzie trudno lub nierozpuszczalne, a w kwasie azotowym — rozpuszczalne. Kwas siarkawy, selenowy, tellurowy, fosforowy, węglowy, szczawiowy, jodowy, borowy, molibdenowy, meta i pyrofosforowy (z kwasów organicznych kw. winny i cytrynowy).

Grupa IV

zawiera kwasy, których sole srebrowe są zabarwione, rozpuszczalne w kwasie azotowym, a sole barowe w wodzie nierozpuszczalne lecz w kw. azotowym rozpuszczalne. Tutaj należą kw. fosforowy, arsenawy, arsenowy, wanadowy, tiosiarkowy, chromowy, nadjodowy i podfosforawy.

Grupa V

zawiera kwasy, których zarówno srebrowe jak barowe sole są rozpuszczalne w wodzie. Kwas azotowy, chlorowy, nadchlorowy, nadsiarkowy i kwasy manganowe.

Grupa VI.

Tutaj należą kwasy, których sole srebrowe są rozpuszczalne w wodzie, a sole barowe nierozpuszczalne w kw. azotowym. Kwas siarkowy, fluorowodorowy i krzemofluorowodorowy.

Grupa VII

obejmuje kwasy nielotne w wysokich temperaturach, wytwarzające z alkaljami łatwo rozpuszczalne sole; są to kwasy krzemowy, wolframowy, tytanowy, niobowy, tantalowy i cyrkonowy.

Odczyny kwasów grupy I-szej.

Azotan srebrowy daje osad nierozpuszczalny w kwasie azotowym, a chlorek barowy osadu nie daje.

1. Kwas chlorowodorowy (solny) HCl.

Otrzymuje się przy rozpuszczeniu chlorowodoru w wodzie. Jest silnym kwasem, który nawet w znacznych rozcieńczeniach zdysocjowany jest ilościowo na jony H' i Cl'.

Reakcje chlorowodoru i chlorków.

a) Utlenianie zapomocą nadtlenków przemienia chlorowodorowy kwas w wolny chlor. Posługiwać się można dwutlenkiem manganu, ołowiu lub dwutlenkiem chromu:

$$2HCl + MnO_2 = H_2O + MnO + Cl_2$$
$$MnO + 2HCl = H_2O + MnCl_2$$
$$2HCl + PbO_2 = H_2O + PbO + Cl_2$$
$$PbO + 2HCl = H_2O + PbCl_2$$
$$2CrO_3 + 6HCl = 3H_2O + Cr_2O_3 + 3Cl_2$$
$$Cr_2O_3 + 6HCl = 3H_2O + 2CrCl_3.$$

b) Utlenianie zapomocą kwasu azotowego odbywa się według równania następującego:

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

t. j. obok chloru wytwarza się chlorek nitrozylu. Jest to najprostszy sposób otrzymywanie chloru. Mieszanina 1 objęt. kwasu stężonego azotowego i trzech objęt. solnego stale wydziela chlor i nosi nazwę wody królewskiej.

Chlor w powyższych reakcjach z kwasu solnego wytwarzany można stwierdzić zapomocą szeregu reakcyj.

Jodek potasu w wodnym roztworze zabarwia się pod wpływem chloru na brunatno, na skutek wydzielenia się wolnego jodu:

$$2HI + Cl_2 = 2HCl + I_2.$$

Jeżeli do tego płynu doda się chloroformu, wówczas jod rozpuszcza się w nim dając roztwór fiołkowy. Nadmiernie duże ilości chloru spowodują odbarwienie płynu, albowiem jod przemieni się w bezbarwny kwas jodowy:

$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 = 10HCl + 2HIO_3.$$

c) Kwas siarkowy stężony rozkłada chlorki wydzielając chlorowodór; obecność tego ostatniego poznaje się najlepiej przez powstawanie białych dymów przy zetknięciu się z amonjakiem.

Działaniu kw. siarkowego opiera się chlorek srebrowy i rtęciowy. Chlorek rtęciawy daje chlorek rtęciowy i rtęć metaliczną, która przemienia się w siarczan z wydzieleniem bezwodnika siarkawego:

$$Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$$
$$Hg + 2H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2 + HgSO_4.$$

d) Azotan srebrowy daje osad biały, serowaty chlorku srebrowego:

$$MeCl + AgNO_3 = MeNO_3 + AgCl.$$

Osad ten jest nierozpuszczalny w kw. azotowym, a rozpuszczalny w amonjaku, cyjanku potasu i tiosiarczanie sodowym. Pod wpływem wodoru in statu nascendi chlorek srebrowy daje srebro metaliczne i chlorowodór:

$$AgCl + H = Ag + HCl.$$

e) Dwuchromian potasowy w obecności kwasu siarkowego stężonego rozkłada chlorki wytwarzając chlorek chromilu. Reakcję wykonywa się w ten sposób, że w małej retortce traktuje się mieszaninę suchego chlorku i dwuchromianu potasowego stężonym kwasem siarkowym i ogrzewa. Z retorty wydzielają się bure dymy, które w odbieralniku skroplić można na brunatny płyn:

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3H_2SO_4 = 3H_2O + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2CrO_2Cl_2.$$

Utworzony chlorek chromilu ulega rozkładowi pod wpływem wody, dając kwas dwuchromowy i chlorowodorowy:

$$2CrO_2Cl_2 + 3H_2O = H_2Cr_2O_7 + 4HCl.$$

Reakcje chloru.

Chlor jest gazem zielonkawo-żółtym o przykrym zapachu, w wodzie dość łatwo rozpuszczalnym; roztwory te zawierają obok chloru małe ilości chlorowodoru i kwasu podchlorawego:

$$HOH + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HOCl.$$

Woda chlorowa działa utleniająco, zapewne z tego powodu, że zawarty w niej kwas podchlorawy ulega rozkładowi na chlorowodór i tlen atomowy:

$$HOCl = HCl + O.$$

Woda chlorowa wydziela z jodku potasowego jod, na skutek czego płyn zabarwia się na żółto lub brunatno:

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2.$$

Wydzielony jod można wykłócić chloroformem, przyczem otrzymuje się płyn fioletowy. Barwa ta znika pod wpływem nadmiaru wody chlorowej, gdyż jod w tych warunkach utlenia się dalej, jak już wyżej zaznaczono, na kwas jodowy:

$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 = 10HCl + 2HIO_3.$$

Chlor można łatwo przemienić w chlorki zapomocą następujących reakcyj:

a) $Cl_2 + 2NH_4.OH = NH_4Cl + NH_4.OCl + H_2O$
$3NH_4.OCl + 2NH_3 = 3H_2O + 3NH_4.Cl + N_2$

b) $Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$
$NaOCl + H_2O_2 = H_2O + NaCl + O_2.$

c) Pod wpływem kwasu siarkawego lub wodoru in statu nascendi chlor daje chlorowodór:

$$Cl_2 + 2H_2O + SO_2 = 2HCl + H_2SO_4$$

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl.$$

2. Kwas bromowodorowy.

Własności bromowodoru w roztworze wodnym są bardzo zbliżone do kwasu chlorowodorowego. Na działanie środków utleniających jest on jednak więcej wrażliwy. Roztwory wodne pod wpływem powietrza po pewnym czasie brunatnieją na skutek wydzielenia wolnego bromu:

$$4HBr + O_2 = 2H_2O + 2Br_2.$$

Reakcje bromowodoru.

a) Stężony kwas siarkowy wydziela z bromków bromowodór i brom przy ogrzewaniu. Ten ostatni zdradza się brunatną barwą wydzielanych przy reakcji gazów. Bromowodór podobnie jak chlorowodór powoduje przy zetknięciu się z parą wodną kłęby białych dymów.

b) Azotan srebrowy daje żółtawy serowaty osad bromku srebrowego, nierozpuszczalnego w kwasie azotowym, a rozpuszczalnego w amonjaku (trudniej niż AgCl), cyjanku potasowym i tiosiarczanie sodowym.

Chlor przeobraża bromek srebrowy w chlorek z wydzieleniem bromu:

$$2AgBr + Cl_2 = 2AgCl + Br_2.$$

c) Woda chlorowa wydziela z rozpuszczalnych bromków brom, który rozpuszcza się w siarczku węglowym lub chloroformie z barwą brunatną. Nadmiar chloru daje jasno żółty chlorobrom (Cl—Br).

d) Dwuchromian potasowy nie wydziela w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego bromu. Odmiennie zachowują się jak zobaczymy jodki.

e) Kwas azotawy nie wydziela bromu z rozcieńczonych roztworów w temperaturze niskiej.

Reakcje bromu.

Brom rozpuszcza się w wodzie z barwą brunatno-czerwoną; roztwór nasycony zawiera 2—3% bromu. Dużo większe ilości bromu rozpuszcza stężony kwas solny — do 13%.

Wobec alkaljów brom zachowuje się analogicznie jak chlor

t. j. w temperaturach niskich daje podbromin a w wyższych broman:

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + H_2O + NaOBr$$
$$3Br_2 + 6NaOH = 5NaBr + NaO_3Br + 3H_2O.$$

Z amonjakiem daje częściowo bromek amonu, częściowo azot:

$$3Br_2 + 6NH_4 . OH + 2NH_3 = 6H_2O + 6NH_4Br + N_2.$$

3. Kwas jodowodorowy.

Wodne roztwory jodowodoru zmieniają się pod wpływem tlenu powietrza jeszcze prędzej jak bromowodoru, dlatego są one z reguły zabarwione na brunatno na skutek zawartości wolnego jodu. Można je odbarwić przez działanie siarkowodoru:

$$2I_2 + 2H_2S = 4HI + 2S.$$

Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że rtęć rozpuszcza się z łatwością w jodowodorze dając kompleksowy kwas:

$$Hg + 4HI = H_2HgI_4 + H_2.$$

Reakcje jodowodoru i jodków.

a) Kwas siarkowy stężony wydziela z jodków jodowodór, który pod wpływem tlenu powietrza częściowo utlenia się na jod.

b) Azotan srebrowy daje żółty serowaty osad jodku srebrowego, nierozpuszczalny w kwasie azotowym, mało w amonjaku, łatwo w cyjanku potasowym i tiosiarczanie sodowym.

Chlor przeobraża jodek srebrowy z łatwością w chlorek:

$$2AgI + Cl_2 = 2AgCl + I_2$$

a bromek i chlorek srebrowy dają przy traktowaniu jodkiem potasowym jodek srebrowy:

$$AgCl + KI = KCl + AgI$$
$$AgBr + KI = KBr + AgI.$$

c) Sole ołowiawe dają z jodkami żółty osad PbI_2, który rozpuszcza się w gorącej wodzie dając roztwór bezbarwny.

d) Chlorek palladawy lub sól sodowa kwasu chloropalladawowodorowego daje z jodkami czarny jodek palladawy:

$$Na_2PdCl_4 + 2KI = 2NaCl + 2KCl + PdI_2.$$

e) Kwas azotawy wydziela jod, dając płyn żółty lub brunatny:

$$2HNO_2 + 2HI = 2NO + 2H_2O + I_2.$$

f) Woda chlorowa wydziela z jodków jod, a nadmiar jej przemienia go w kwas jodowy bezbarwny:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$
$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 = 10HCl + 2HIO_3.$$

Wolny jod.

Jod jest w przeciwstawieniu do chloru i bromu ciałem, w temp. zwykłych, stałem. W wodzie rozpuszcza się bardzo mało, natomiast dość łatwo w alkoholu i eterze z barwą brunatną i bardzo łatwo w siarczku węglowym z barwą fioletową. Szczególnie łatwo rozpuszcza się w jodowodorze i jodku potasowym dając t. zw. kompleksowe połączenia:

$$KI + I_2 = KI_3.$$

Roztwory jodu odbarwiają się pod wpływem siarkowodoru a także przez tiosiarczan sodowy:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Skrobia zabarwia się pod wpływem jodu na błękitno.

4. Wykrywanie chlorowców w nieelektrolitach.

W celu wykrycia chlorowców w nieelektrolitach należy je zapomocą odpowiednich zabiegów rozłożyć w celu wytworzenia związków, ulegających elektrolitycznej dysocjacji. Niektóre nieelektrolity, jak n. p. chlorki kwasowe, ulegają rozkładowi już pod wpływem wody, inne wymagają działań energiczniejszych.

a) Metoda Cariusa. Badaną substancję ogrzewa się w zatopionych rurach ze stężonym kwasem azotowym w obecności azotanu srebrowego. W tych warunkach wytwarza się chlorowcowodór, który łączy się z azotanem srebrowym, dając chlorowcowe połączenie srebra. To ostatnie pod wpływem cynku i kwasu siarkowego daje wolny chlorowcowodór.

b) Rozkład zapomocą tlenku wapnia. Do z jednego końca zatopionej rurki z trudno topliwego szkła daje się warstewkę

tlenku wapnia (wolnego od chlorowców) następnie mieszaninę badanej substancji i tlenku wapnia i wreszcie jeszcze warstwę tlenku wapnia. Całość umieszcza się w piecu, po wytworzeniu wzdłuż rury kanału przez lekkie uderzenie jej o stół i ogrzewa naprzód przednią warstwę tlenku wapnia do ciemnej czerwoności a potem resztę. Substancja ulega w tych warunkach rozkładowi a chlorowiec łączy się z wapniem. Po ochłodnięciu rozpuszcza się zawartość rury w bardzo rozcieńczonym kwasie azotowym, dodaje azotanu srebrowego i uzyskuje chlorowcowe połączenie srebra.

c) Rozkład zapomocą metalicznego sodu. Substancję umieszcza się w małej w jednym końcu zatopionej rurce, dodaje metalicznego sodu i ogrzewa. Gorącą jeszcze rurkę umieszcza się następnie w małej ilości wody, dodaje kwasu azotowego, a potem azotanu srebrowego, który strąci ewent. obecny chlorowiec.

5. Wykrywanie chlorowców obok siebie.

W przypadku gdy obecne są potasowcowe połączenia chlorowców postępuje się jak następuje:

Roztwór dzieli się na dwie części. Jednę zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym, zadaje małą ilością chloroformu lub siarczku węglowego i kilkoma kroplami wody chlorowej. W razie obecności jodu, nawet w obecności bromu chloroform (siarczek węgla) zabarwi się na fioletowo. Ażeby się przekonać czy i brom jest obecny, dodaje się w dalszym ciągu wody chlorowej, aby jod utlenić na kwas jodowy; jeżeli barwa fiołkowa ustąpi miejsca brunatnej, będzie to dowodem, że brom był obecny.

Badanie drugiej części płynu na chlor odbywa się najlepiej zapomocą frakcjonowanego strącania azotanem srebrowym. Jodek i bromek srebrowy mają zabarwienie żółte a chlorek białe. Strącanie wykonywa się bardzo rozcieńczonym azotanem srebrowym (1 : 100) w obecności kwasu azotowego w temperaturze wrzenia płynu. Od żółtego osadu się odsącza a przesącz ponownie zadaje azotanem srebrowym, dopóki się nie uzyska osadu białego, którego pojawienie się będzie dowodem obecności chlorków.

6. Kwas cyjanowodorowy, CNH.

Kwas cyjanowodorowy otrzymuje się przy rozkładzie różnych związków cyjanowych zapomocą kwasu siarkowego.

Najlepiej nadaje się do tego celu żelazocyjanek potasowy; ogrzewany z kwasem siarkowym rozcieńczonym daje wodnisty kwas pruski, który można odwodnić przez działanie chlorku wapniowego. Bezwodny kwas pruski wre w temp. 26·5°C, jest gwałtowną trucizną. Wodny roztwór kwasu cyjanowodorowego (pruskiego) nie jest trwały. Po pewnym czasie wydziela się z niego brunatne ciało, a jednocześnie wytwarza mrówczan amonu:

$$CNH + 2HOH = NH_3 + H \cdot COOH .$$

W obecności kwasów mineralnych roztwory cyjanowodoru są nieco trwalsze.

Wodne roztwory są niedobremi przewodnikami elektryczności, z czego wniosek, że tylko nieliczne cząsteczki kwasu cyjanowodorowego są elektrolitycznie zdysocjowane.

Cyjanki mają własności zbliżone do haloidków, a różnią się od ostatnich tem, że wytwarzają z łatwością trwałe t. zw. kompleksowe połączenia.

Reakcje kwasu cyjanowodorowego.

1. *Rozcieńczony kwas siarkowy* rozkłada wszystkie cyjanki z wyjątkiem cyjanku rtęciowego z wydzieleniem kwasu pruskiego, który można rozeznać po charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów.

2. *Stężony kwas siarkowy* rozkłada wszystkie cyjanki przy ogrzewaniu, przyczem węgiel wydziela się jako tlenek węglowy, a azot w postaci amonjaku względnie siarczanu amonowego:

$$Ni(CN)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O = NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO.$$

3. *Bezwodnik węglowy* wprowadzony do roztworu cyjanku w obecności dwuwęglanu sodowego wydziela kwas pruski, zwłaszcza szybko w temp. wrzenia płynu. Wydzielający się gaz wprowadzony do roztworu azotanu srebrowego, zadanego kw. azotowym daje biały osad cyjanku srebrowego AgCN.

4. *Azotan srebrowy*, dodany kroplami do roztworu cyjanku potasowego powoduje biały strąt, który jednak początkowo ulega rozpuszczeniu, gdyż wytwarza się rozpuszczalna kompleksowa sól:

$$CNK + AgNO_3 = KNO_3 + CNAg$$
$$CNAg + KCN = [Ag(CN)_2]K,$$

która pod wpływem nadmiaru azotanu srebrowego ulega w zupełności rozkładowi dając nierozpuszczalny biały cyjanek srebrowy:

$$[Ag(CN)_2]K + AgNO_3 = KNO_3 + 2CNAg.$$

Chcąc zatem strącić kwas cyjanowodorowy w zupełności, należy użyć nadmiaru azotanu srebrowego.

Cyjanek srebrowy jest nierozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonym kwasie azotowym, łatwo rozpuszczalny w amonjaku, tiosiarczanie sodowym i cyjanku potasowym.

Przy ogrzewaniu rozkłada się na dwucyjan $(CN)_2$, srebro metaliczne i paracyjan, który to ostatni jest masą brunatną, trudno lotną:

$$2AgCN = 2Ag + (CN)_2.$$

5. *Odczyn oparty na wytwarzaniu błękitu pruskiego.*

Cyjanki potasowców ogrzewane z solami żelazawemi dają żelazocyjanek potasowy, który z solami żelazowemi wytwarza błękit pruski. Reakcję wykonuje się stosując bardzo małą ilość siarczanu żelazawego w obecności ługu sodowego, ogrzewając:

$$FeSO_4 + 2CNK = K_2SO_4 + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4CNK = K_4Fe(CN)_6.$$

Płyn następnie się zakwasza i dodaje chlorku żelazowego.

Dwucyjan.

Jest to gaz bezbarwny, o ostrym zapachu, trujący, palący się płomieniem czerwonawym, rozpuszczalny w wodzie. Wolne roztwory nie są trwałe, wydzielają po pewnym czasie kwas azulmowy w postaci brunatnych kłaczków. Wprowadzony do roztworu wodzianu potasowego daje mieszaninę cyjanku i cyjanianu:

$$C_2N_2 + 2KOH = CNK + H_2O + KOCN.$$

Siarkowodór daje czerwony krystaliczny tioamid kwasu szczawiowego (wodorek rubeanowy):

$$(CN)_2 + 2H_2S = (CSNH_2)_2.$$

7. Wykrywanie cyjanowodoru obok chlorowców.

Słabo alkaliczny roztwór ogrzewa się do wrzenia i wprowadza strumień bezwodnika węglowego. Cyjanowodór ulega wydzieleniu a płyn pozostały może zawierać chlorowce, na które się bada sposobem podanym na str. 126. Obecność cyjanowodoru w gazach wydzielających się stwierdzić można metodą opisaną na str. 127.

8. Kwas podchlorawy Cl . OH.

Wolny kwas podchlorawy otrzymuje się przez działanie wody chlorowej na żółty tlenek rtęciowy:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = \begin{matrix} Hg-Cl \\ \diagdown \\ \quad O \\ \diagup \\ Hg-Cl \end{matrix} + 2HOCl.$$

Kwas podchlorawy ma własności bielące; barwniki jak indygo lub lakmus odbarwiają się pod jego wpływem.

Podchloryny znane są tylko w wodnych roztworach i otrzymują się przy działaniu chlorowców na wodorotlenki w niskiej temperaturze:

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O.$$

Sól amonowa otrzymana być nie może, gdyż pod wpływem nadmiaru amonjaku zaraz ulega rozkładowi:

$$3NH_4 . OCl + 2NH_3 = 3H_2O + N_2 + 3NH_4Cl.$$

Reakcje kwasu podchlorawego.

1) *Chlorowodór* ulega utlenieniu z wydzieleniem chloru:

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + H_2O + Cl_2.$$

2) *Kwas siarkowy* rozkłada podchloryny dając wolny kwas

$$NaOCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HOCl.$$

3) *Roztwór skrobi* zadany jodkiem potasowym błękitnieje na skutek wydzielenia jodu:

$$2KI + NaOCl + H_2O = 2KOH + NaCl + I_2.$$

4) *Rtęć* kłócona z kwasem podchlorawym (wolnym) daje brunatny zasadowy chlorek rtęciowy:

$$2Hg + 2HOCl = Hg_2Cl_2O + H_2O.$$

Na tej reakcji można oprzeć odróżnianie kwasu podchlorawego od chloru, który z rtęcią daje biały chlorek rtęciawy.

5) *Azotan srebrowy* daje biały osad chlorku srebrowego:

$$3NaOCl + 3AgNO_3 = 3NaNO_3 + AgClO_3 + 2AgCl.$$

Pośrednio wytwarza też podchloryn srebrowy, który jednak natychmiast rozkłada się na chlorek i chloran:

$$3AgOCl = AgClO_3 + 2AgCl.$$

9. Kwas rodanowy HCNS.

Kwas rodanowy spotyka się w małych ilościach w moczu i ślinie. W stanie wolnym jest cieczą bezbarwną o ostrym zapachu, mało trwałą. Rodanki są dużo trwalsze i wytwarzają się przy stapianiu cyjanków z siarką:

$$KCN + S = KCNS.$$

Reakcje rodanków.

1) *Kwas siarkowy.* W stanie rozcieńczonym kwas siarkowy nie wpływa na rodanki, natomiast miernie stężony (5 część kwasu, 4 wody) rozkłada je w myśl równania:

$$CNSK + 2H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + (NH_4)HSO_4 + COS.$$

Stężony wreszcie kwas siarkowy rozkłada rodanki gwałtownie, dając mieszaninę gazów: COS, CS_2, CO_2, SO_2 i H.COOH obok siarki.

2) *Azotan srebrowy* daje biały serowaty rodanek srebrowy:

$$CNSK + AgNO_3 = KNO_3 + CNSAg$$

nierozpuszczalny w kwasie azotowym, rozpuszczalny w amonjaku.

3) *Sole żelazowe* dają krwisto-czerwony rodanek żelazowy:

$$3CNSK + FeCl_3 = 3KCl + Fe(SCN)_3.$$

10. Wykrywanie rodanków obok chlorowców i cyjanków.

Roztwór badany uwalnia się naprzód od cyjanowodoru, wprowadzając po dodaniu dwuwęglanu sodowego i ogrzaniu płynu do wrzenia bezwodnik węglowy. Następnie w razie nieobecności jodków bada się płyn na rodanki przez dodanie paru kropli chlorku żelazowego. W razie obecności rodanków płyn zabarwi się na czerwono.

W razie obecności jodków trzeba postępować inaczej, gdyż chlorek żelazowy wydziela wolny jod. Postępuje się tak, że do płynu uwolnionego od cyjanowodoru dodaje się rozcieńczonego kwasu azotowego, następnie nadmiar azotanu srebrowego. Strąt przemyty zapomocą dekantacji traktuje się amonjakiem, który rozpuści rodanek, chlorek i bromek srebrowy, a nie rozpuści jodku srebrowego. Ten ostatni należy odsączyć, a przesącz zadać siarczkiem amonowym, przyczem wydzieli się siarczek srebrowy. Przesącz od tego ostaniego zadaje się małą ilością sody, zgęszcza przez parowanie, zakwasza kwasem solnym i bada wreszcie na rodanek chlorkiem żelazowym.

Kwasy żelazo- i żelazicyjanowodorowy, jak również kobalticyjanowodorowy $H_3Co(CN)_6$ i azotowodorowy N_3H należące także do tej grupy kwasów pomijamy, gdyż w badaniach fizjologiczno-chemicznych nie odgrywają roli.

Odczyny kwasów grupy II-iej.

Azotan srebrowy daje z kwasami tej grupy osad rozpuszczalny w kwasie azotowym, a chlorek barowy nie daje wogóle osadu.

1. Kwas azotawy KNO_2.

Kwas azotawy spotyka się prawie wyłącznie w postaci soli,

azotynów. Kwas azotawy, względnie azotyny, powstają przy redukcji kwasu azotawego lub azotanów:

$$HNO_3 + 2H = H_2O + HNO_2.$$

Reakcje kwasu azotawego.

1) *Kwas siarkowy* rozkłada azotyny z wydzieleniem burych gazów:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$
$$NO + O = NO_2.$$

2) *Azotan srebrowy* strąca azotyn srebrowy w postaci delikatnych igiełek bardzo trudno rozpuszczalnych w zimnej wodzie.

3) *Roztwór indygotyny* odbarwia się pod wpływem kwasu azotawego przy ogrzewaniu.

4) *Sole kobaltowe* dają z nadmiarem azotynu potasowego i kwasu octowego żółty krystaliczny osad.

5) *Jodowodór* utlenia się pod wpływem kwasu azotawego wydzielając jod:

$$2HI + 2HNO_2 = 2H_2O + 2NO + I_2.$$

6) *Nadmanganian potasowy* odbarwia się pod wpływem kwasu azotawego w obecności kwasu siarkowego:

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O.$$

7) *Reakcja Griessa* opiera się na zdolności kwasu azotawego dwuazowania pierwszorzędnych aminów, które łatwo dają barwniki. Odczyn jest bardzo wrażliwy i służy do wykrywania śladów kwasu azotawego n. p. w wodzie. Griess polecał m-fenilenodwuamin, który pod wpływem kwasu azotawego dawał bronz „manchesterski" bardzo intensywny barwnik. Ilosvay modyfikuje myśl Griessa w sposób następujący: dwuazowaniu ulega kwas sulfanilowy, a komponentą barwnikową jest α-naftylamin. Odczynnik składa się z a) roztworu 0·5 g. kw. sulfanilowego w 150 cm^3 rozcieńczonego kwasu octowego, b) roztworu 0·2 gr. α-naftylaminu w 20 gr. wrzącej wody, odsączonego i 150 cm^3 rozcieńczonego kwasu octowego. — Płyny a) i b) miesza się z sobą. Chcąc zapomocą tego odczynnika wykryć kw. azotawy, zadaje się 50 cm^3 wody z 2 cm^3 odczynnika

i miesza. W razie obecności kw. azotawego płyn zabarwi się na czerwono.

8) Dwufenilamin rozpuszczony w stężonym kwasie siarkowym zabarwia się na błękitno. Tą samą reakcję dają kwas azotowy, kwas chlorowy, selenowy i chlorek żelaza.

Siarkowodór H_2S.

Siarkowodór jest gazem bezbarwnym, cuchnącym, w wodzie łatwo rozpuszczalnym. Wodny roztwór reaguje słabo kwaśno i mętnieje z czasem na skutek utleniania się pod wpływem tlenu powietrza:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2.$$

Siarczki różnych metali mają zastosowanie przy odróżnianiu metali.

Reakcje siarkowodoru i siarczków.

1) Rozcieńczony kwas siarkowy rozkłada rozpuszczalne w wodzie siarczki, a także liczne nierozpuszczalne, wydzielając z nich siarkowodór.

2) Stężony kwas siarkowy rozkłada wszystkie siarczki przy ogrzewaniu, wydzielając dwutlenek siarki i siarkę:

$$Na_2S + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2 + S.$$

3) Azotan srebrowy daje zarówno z siarkowodorem jak z siarczkami osad czarny, nierozpuszczalny w zimnym kwasie azotowym, a rozpuszczalny w gorącym.

4) Sole ołowiawe dają osad czarny z siarczkami, rozpuszczalnemi w wodzie. Gazowy siarkowodór zabarwia papierek napojony roztworem soli ołowiawej na czarno.

5) Nitroprusydek sodowy $[Fe(CN)_5NO]Na_2 + 2H_2O$ daje z jonami siarki fioletowe zabarwienie, nie zaś z jonami SH'. Siarkowodór skutkiem tego z powyższym odczynnikiem nie reaguje, a tylko w obecności ługu sodowego.

3. Wykrywanie siarki w nieelektrolitach.

Siarkę w nieelektrolitach wykrywa się, stapiając substancję z metalicznym sodem i badając wyciąg wodny uzyskanego

stopu nitroprusydkiem sodowym lub po zakwaszeniu papierkiem nasyconym solą ołowiawą.

Można też stosować metodę Cariusa (str. 157), przyczem siarka przemienia się w kwas siarkowy, na który się bada odpowiednim odczynnikiem.

Rozkład badanej substancji można też uskutecznić przez ogrzewanie z nadtlenkiem sodowym. Postępuje się w sposób następujący: 0·1—5 gr. substancji miesza się z 10 częściami mieszaniny węglanu sodowegó i potasowego i 3 częściami nadtlenku sodowego i stapia w tyglu niklowym w przeciągu 5 do 10 minut. Po ochłodzeniu rozpuszcza się stop w wodzie, sączy, zakwasza kwasem solnym i bada na kwas siarkowy chlorkiem barowym.

Z pośród kwasów nieorganicznych do tej grupy należy kwas cyjanowy, który jednak, jako w badaniach fizjologiczno-chemicznych mniej ważny, pomijamy.

Grupa III.

Azotan srebrowy daje z kwasami tej grupy osad biały, rozpuszczalny w kwasie azotowym, chlorek barowy również.

1. Kwas siarkawy H_2SO_3.

Z powodu nietrwałości kwasu siarkawego głównie ma się do czynienia z siarczynami. Bezwodnik kwasu siarkawego SO_2 jest gazem bezbarwnym o zapachu przykrym, w wodzie rozpuszcza się łatwo. Wodne roztwory kwasu siarkawego łatwo się utleniają dając kwas siarkowy.

Reakcje siarczynów.

1) Rozcieńczony kwas siarkowy wydziela z siarczynów dwutlenek siarki, który może być rozeznany po zapachu.

2) Azotan srebrowy daje biały krystaliczny osad siarczynu srebra:

$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2SO_3$$

który rozpuszcza się w nadmiarze siarczynu dając siarczyn srebrowo-sodowy:

$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2NaAgSO_3.$$

Gotowanie uzyskanego roztworu powoduje wydzielenie metalicznego srebra:

$$2AgNaSO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + 2Ag.$$

3) Chlorek barowy daje z siarczynami biały osad, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonym zimnym kwasie azotowym:

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSO_3.$$

Roztwór w kwasie azotowym daje przy gotowaniu siarczan barowy, który się stopniowo wydziela.

4) Roztwory jodu odbarwiają się pod wpływem kwasu siarkawego:

$$H_2SO_3 + H_2O + I_2 = 2HI + H_2SO_4.$$

5) Roztwory nadmanganianu potasu również się odbarwiają, przyczem kwas siarkawy przekształca się w siarkowy i dwutionowy zależnie od temperatury i koncentracji.

2. Kwas węglowy H_2CO_3.

Kwas węglowy istnieć może tylko w wodnych roztworach, w bezwodnym stanie jest nieznany. Węglany należą do związków trwałych. Na uwagę zasługuje zachowanie się ich w wodnych roztworach, mianowicie ulegają one hydrolizie:

$$\overset{++}{Na_2}\overset{=}{CO_3} + HOH \rightarrow Na^+ + Na^+ + OH^- + HCO_3^-$$

czyli że wodny roztwór węglanu sodowego zachowuje się jak mieszanina wodzianu sodowego i kwaśnego węglanu sodowego. Hydrolizie ulegają wogóle sole słabych kwasów. Kwas węglowy pomimo, że jest dwuzasadowym rozszczepia się tylko na dwa jony H^+ i HCO_3^- i to w nieznacznym stopniu.

Reakcje kwasu węglowego i węglanów.

1) Rozcieńczony kwas siarkowy rozkłada większość węglanów już w temp. zwykłej, niektóre wymagają ogrzewania.

Wydziela się przytem bezwodnik węglowy, którego obecność można wykazać, wpuszczając wydzielający się gaz do klarownego roztworu wodzianu barowego: wytworzy się osad biały węglanu barowego. Jeżeli substancja badana zawiera obok węglanów siarczyny i tiosiarczany, to należy w celu niezawodnego wykazania bezwodnika węglowego nasycić kwas użyty do rozkładu bezwodnikiem chromowym, a gazy wydzielone przepuścić naprzód przez rurkę wypełnioną bezwodnikiem chromowym a dopiero potem przez roztwór wodzianu barowego.

2) Azotan srebrowy daje z węglanami rozpuszczalnemi biały węglan srebrowy, który przy nadmiarze odczynnika otrzymuje odcień żółtawy. Węglan srebrowy jest rozpuszczalny w amonjaku i kwasie azotowym.

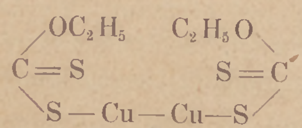
3) Chlorek barowy daje biały osad.

3. Siarczek węgla CS_2.

Siarczek węgla jest płynem bezbarwnym, silnie załamującym światło, cuchnącym, łatwo lotnym.

Reakcje.

1) Siarczan miedziowy daje w pewnych warunkach ksantogenian miedziowy:



w postaci trudno rozpuszczalnego żółtego osadu. Reakcję wykonywa się tak, że naprzód do CS_2 daje się alkoholanu potasowego:

$$CS_2 + C_2H_5OH + KOH = H_2O + C\begin{array}{l} \diagup OC_2H_5 \\ = S \\ \diagdown SK \end{array}$$

przyczem powstaje żółty ksantogenian potasowy, odparowywa do sucha, pozostałość rozpuszcza w wodzie, zakwasza kwasem octowym i dodaje siarczanu miedziowego.

2) *Trójetylofosfin* daje z siarczkiem węglowym czerwone połączenie:

$$P(C_2H_5)_3 + CS_2 = P(C_2H_5)_3CS_2.$$

Reakcja ta jest nader wrażliwa i może służyć do wykrywania CS_2 w gazie oświetlającym.

4. Kwas borowy $B(OH)_3$.

W przyrodzie spotyka się kwas borowy albo w stanie wolnym jako t. zw. sassolin albo w postaci soli, z których najważniejszą jest boraks $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Kwas borowy jest słabym kwasem, sole jego łatwo ulegają hydrolizie:

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2NaBO_2 + 2H_3BO_3$$
$$NaBO_2 + 2HOH = NaOH + H_3BO_3.$$

Reakcje.

1) *Stężony kwas siarkowy i alkohol.* Borany zadane w tyglu porcelanowym kwasem siarkowym, alkoholem metylowym i podgrzane dają płomień zielony, na skutek wytworzenia się lotnego estru $B(OCH_3)_3$ który pali się płomieniem zielonym.

2) *Azotan srebrowy* daje w miernie stężonym roztworze boraksu biały osad meta-boranu srebrowego:

$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 = 2NaNO_3 + Ag_2B_4O_7$$
$$Ag_2B_4O_7 + 3H_2O = 2H_3BO_3 + 2AgBO_2.$$

3) *Kurkumowe* papierki zabarwiają się pod wpływem kw. borowego na brunatno. Wilgotny papierek zmiany tej nie uwidacznia, dopiero po wysuszeniu. Najlepiej wykonywa się próbę kurkumową w sposób następujący: parę kawałków korzenia kurkumy ekstrahuje się alkoholem, 2—3 kropli tego ekstraktu daje się do miseczki porcelanowej, dodaje płyn badany na kwas borowy, zakwasza kwasem solnym i odparowuje na kąpieli wodnej do sucha. Brunatno czerwone zabarwienie występuje jeszcze w obecności $^2/_{1000}$ mg kwasu borowego.

Do tejże grupy należące kwasy fosforawy, metafosforowy,

pyrofosforowy, jodowy, jako mniej ważne w badaniach fizjologiczno-chemicznych, pomijamy.

Grupa IV.

Kwasy tej grupy dają z azotanem srebrowym w roztworze obojętnym osady barwne rozpuszczalne w kw. azotawym. Chlorek barowy daje także osady rozpuszczalne w tym kwasie.

1. Kwas fosforowy $PO(OH)_3$.

Kwas orto-fosforowy wytwarza się przy utlenianiu energicznem fosforu, jest kwasem trójzasadowym, daje pierwszo, drugo i trzeciorzędne fosforany,

Reakcje kwasu fosforowego.

1) Azotan srebrowy daje żółty osad fosforanu srebrowego, łatwo rozpuszczalny w kwasie azotowym i amonjaku:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = 3NaNO_3 + NaH_2PO_4 + Ag_3PO_4.$$

2) Chlorek barowy daje biały, bezkształtny fosforan drugorzędny;

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaHPO_4.$$

a w obecności amonjaku trzeciorzędny:

$$2Na_2HPO_4 + 3BaCl_2 + 2NH_3 = 4NaCl + 2NH_4Cl + Ba_3P_2O_8.$$

Fosforany baru są w przeciwstawieniu do fosforanów glinu i żelaza rozpuszczalne w kwasie octowym.

3) Mieszanka magnezowa t. j. mieszanina chlorku magnezowego, chlorku amonowego i amonjaku daje krystaliczny fosforan magnezowo-amonowy:

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 = 2NaCl + MgNH_4PO_4$$

rozpuszczalny w kwasach.

4) Chlorek żelazowy daje żółtawo-biały osad fosforanu żelazowego:

$$Na_2HPO_4 + FeCl_3 = 2NaCl + HCl + FePO_4.$$

W celu usunięcia kwasu solnego, wytwarzającego się w reakcji, dodaje się octanu sodowego.

5) *Molibdenian amonowy* zastosowany w dużym nadmiarze strąca z roztworów zakwaszonych kwasem azotowym żółty krystaliczny molibdenian fosforoamonowy:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 = (NH_4)_3PO_4 \,.\, 12\,MoO_3 + \\ + 21(NH_4)NO_3 + 12H_2O.$$

Reakcję przyspiesza słabe ogrzewanie płynu i obecność większych ilości azotanu amonowego. Utworzony osad rozpuszcza się łatwo w alkaljach i amonjaku.

Inne kwasy tej grupy, jak kwas podfosforawy, tiosiarkowy, organiczne kwasy i wolny fosfor pomijamy.

Grupa V.

Azotan srebrowy nie daje osadu ani w obojętnym ani w kwaśnym roztworze. Podobnie zachowuje się chlorek barowy.

1. Kwas azotowy HNO_3.

Azotany występują w małych ilościach w powietrzu, w glebie, w murach starych i t. p. i muszą być uważane za końcowe produkty utleniania amonjaku.

Reakcje.

1) *Rozcieńczony kwas siarkowy* nie dają odczynu, natomiast stężony przy ogrzewaniu wydziela z azotanów brunatne dymy (NO_2).

2) *Azotan srebrowy i chlorek barowy* nie daje osadów.

3) *Sole żelazawe* utleniają się pod wpływem kwasu azotowego, przyczem wydziela się NO. Jeżeli reakcja odbywa się w temperaturze zwykłej, wówczas wytworzony NO rozpuszcza się w części nieutlenionej soli żelazawej, dając brunatne połączenie FeX_2NO. Ogrzewanie spowoduje rozkład brunatnego połączenia, wydzielenie tlenku azotu i odbarwienie płynu. W przypadku gdyby zastosowana ilość soli żelazawej uległa w zupełności utlenieniu, powstaje więcej czerwone zabarwienie na skutek utworzenia się połączenia $Fe_2(SO_4)_3 4NO$.

4) Roztwór jodku potasowego nie rozkłada się pod wpływem kwasu azotowego.

5) Dwufenilamin zabarwia się podobnie jak pod wpływem kwasu azotowego na błękitno.

6) Reakcja brucynowa. Potrzebny odczynnik: 0·2 gr. brucyny rozpuszcza się w 100 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Badany płyn zadaje się podwójną objętością stężonego kw. siarkowego, zadaje 1 cm³ odczynnika, przyczem w razie obecności kwasu azotowego występuje czerwone zabarwienie, które szybko przemienia się w pomarańczowe, potem żółte i wreszcie zielono-żółte. Kwas azotawy nie daje tej reakcji. Pamiętać jednak należy o tem, że roztwory azotynów dają przy zakwaszeniu kwasem siarkowym małą ilość kwasu azotowego.

7) Cynk w alkalicznym rozczynie redukuje azotany na amonjak.

Inne kwasy tej grupy jako w badaniach fizjologiczno-chemicznych mniej ważne, pomijamy,

Grupa VI.

Azotan srebrowy nie daje z kwasami tej grupy osadu a chlorek barowy daje osad biały w kwasach niemal zupełnie nierozpuszczalny.

1. Kwas siarkowy H_2SO_4.

Kwas siarkowy znajduje się w postaci siarczanów w przyrodzie w dość znacznych ilościach.

Reakcje.

1) Chlorek barowy daje nawet w roztworach bardzo rozcieńczonych biały osad, nierozpuszczalny w kwasach.

2) Octan ołowiawy daje biały siarczan ołowiawy rozpuszczalny w stężonym wodzianie potasowym, stężonym rozczynie octanu amonowego i tiosiarczanie sodowym.

2. Kwas fluorowodorowy HF.

W naturze występuje w postaci fluorków. Kwas fluorowo-

dorowy jest płynem silnie żrącym, dającym się przechowywać tylko w naczyniach platynowych, ebonitowych lub ołowianych.

Reakcje.

1) *Stężony kwas siarkowy* wydziela z fluorków fluorowodór:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

którego obecność można stwierdzić w następujący sposób: rozkład fluorku wykonywa się w tygielku platynowym, który przykrywa się szkiełkiem zegarkowem, pokrytem cienką warstewką wosku, w której ostrem narzędziem zrobiono jakikolwiek napis. Całość zostawia się na 12 godzin w spokoju, a następnie ogrzewa przez parę minut. Po usunięciu powłoki woskowej zauważyć można na szkle wygryziony napis, w razie obecności fluorowodoru. Próba powyższa nie da się zastosować, jeżeli badany materjał zawiera krzemiany, albowiem wówczas wytwarza się fluorek krzemowy, który szkła nie nadgryza. W tych przypadkach należy naprzód fluor wydzielić w postaci fluorku sodu przez stopienie badanej próby z węglanem sodowym. Uzyskany stop rozpuszcza się w wodzie, zakwasza kwasem solnym w celu wydzielenia kwasu krzemowego, dodaje znaczniejszą ilość węglanu amonowego, podgrzewa i pozostawia w spokoju na 12 godz. Po odsączeniu kwasu krzemowego odparowywa się płyn do małej objętości i zadaje paru kroplami fenoloftaleinu, a czerwony płyn zadaje stopniowo kwasem solnym; płyn się odbarwi, ogrzewa się go do wrzenia, przyczem barwa powróci, ochładza i znów dodaje kwasu solnego w takiej ilości, aby płyn po zagotowaniu wykazywał tylko słabo różowe zabarwienie. Teraz dodaje się chlorku wapnia i gotuje. Powstający osad zawiera węglan wapniowy i fluorek wapniowy. Po odsączeniu suszy się go, przepala na tygielku platynowym, traktuje rozcieńczonym kwasem octowym, odparowywa, zadaje wodą, a pozostały nierozpuszczony fluorek wapnia sączy, suszy i wraz z sączkiem umieszcza w tyglu platynowym i wykonywa próby na fluorowodór, jak wyżej podano.

Kwas krzemofluorowodorowy pomijamy.

Grupa VII.

Do tej grupy należą kwasy wytrzymałe na działanie wysokich temperatur, nielotne mianowicie kwasy krzemowe.

1. Kwas krzemowy $Si(OH)_4$.

Rozróżniamy krzemiany rozpuszczalne w wodzie, następnie takie które ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów i odporne na te ostatnie.

Do rozpuszczalnych należą krzemiany potasowców. Pod wpływem kwasu solnego wydziela się z nich kwas krzemowy najczęściej w postaci galaretowatego osadu. Pragnąc kwas krzemowy wydzielić w zupełności, należy zakwaszony kwasem solnym płyn odparować do sucha i pozostałość wysuszyć w 100°. Otrzymuje się wówczas proszek biały (kwas H_2SiO_3) zupełnie w słabo kwaśnych płynach nierozpuszczalny. Krzemiany nierozpuszczalne w wodzie lub kwasach rozsadza się stapiając dany krzemian z węglanem sodowym w tyglu platynowym, a z wytworzonego krzemianu solnego wydziela kwas krzemowy przez działanie kwasów, odparowanie płynów i t. d.

Wykrywanie kwasów obok siebie.

Na anjony bada się z reguły po uskutecznieniu badania na katjony, gdyż w toku tych ostatnich badań otrzymuje się już liczne wskazówki co do obecnych anjonów. Stopniowy, systematyczny tok, jak w przypadku katjonów rzadko się stosuje a bada na poszczególne kwasy; dzięki temu, że reakcje jednych nie zacierają w przeważającej ilości przypadków odczynów drugich, łatwo się dochodzi do celu.

II. Analiza miareczkowa.

Do metod ilościowej analizy, często stosowanych w badaniach fizjologiczno-chemicznych, należy analiza objętościowa, czyli miareczkowanie. Operuje ona t. zw. płynami normalnemi, które zawierają w litrze gramowy równoważnik czynnego ciała. Normalnym ługiem sodowym n. p. nazywamy roztwór zawierający w 1 litrze tyle gramów NaOH, ile przedstawia równoważnik tego ciała, t. j. $23 + 16 + 1 = 40$ gr. Normalny kwas

siarkowy zawiera $\frac{H_2SO_4}{2}$ gr., czyli 49 gr. i t. d. Warunkiem dokładności badań opartych na tej metodzie jest dokładność

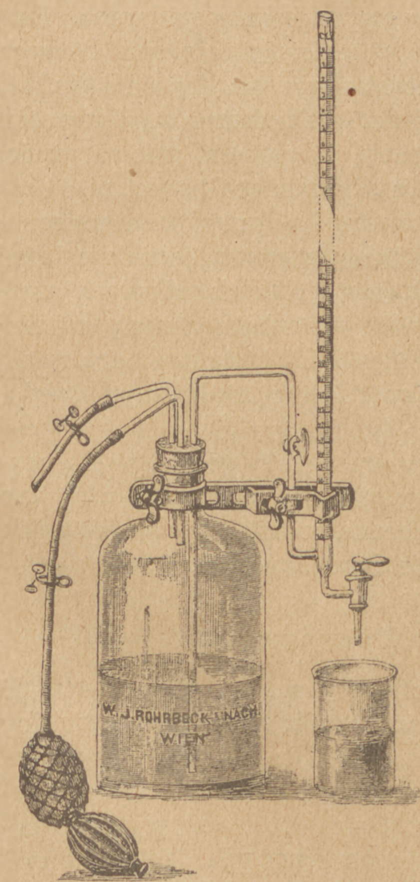


Fig. 34.

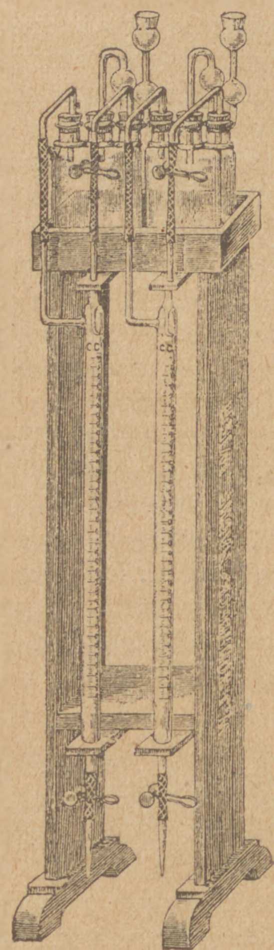


Fig. 35.

płynów normalnych. Opisowi sposobów przyrządzania ich poświęcony jest rozdział niniejszy.

Analizę miareczkową wykonywa się, stosując dokładne naczynia miarowe, a mianowicie: *a)* kolby miarowe o pojemnościach 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 cm³; *b)* pipety

o stałej pojemności z jedną kreską, służące do odmierzania pewnych mniejszych ilości płynu; zwykle w użyciu są pipety o pojemności 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 cm^3; *c)* biurety, długie szklanne rury, podzielone na centymetry sześcienne, zaopatrzone albo kurkiem szklannym, albo rurką kauczukową, zaopatrzoną w ściskacz lub pręcik szklanny, zamykający światło rurki. Biurety umieszcza się w odpowiednich statywach. Bardzo polecenia godne, zwłaszcza w razie wykonywania licznych miareczkowań, są aparaty przedstawione na fig. 34 i fig. 35, przedstawiające kombinacje biuret z flaszkami, zawierającemi płyny mianowane, które napełniają się płynem automatycznie, albo też pod wpływem działania ścieśnionego powietrza.

Obecnie można otrzymać w handlu wiarogodne naczynia miarowe. W robotach precyzyjnych nie można jednak polegać nawet na najlepszych tego rodzaju wyrobach handlowych, a należy je kontrolować. Kontrola taka jest robotą żmudną, zwłaszcza w przypadku biuret. Dokładny opis sposobu kalibrowania znajdzie czytelnik w podręczniku „Chemji analitycznej ilościowej“ Treadwella[1]).

Analizę miareczkową dzielimy na trzy rozdziały: 1) acydymetrja i alkalimetrja, 2) oksydymetrja, 3) metody oparte na strącaniu osadów. W praktyce chemiczno-fizjologicznej wszystkie grupy miareczkowania mogą mieć zastosowanie.

1. Alkalimetrja i acydymetrja.

Grupa ta analizy miareczkowej ma na celu oznaczenie kwasów lub zasad. Pierwsze oznacza się, miareczkując kwaśny płyn normalnym ługiem, a drugie, mianując alkaliczny płyn normalnym kwasem. W jednym i drugim zatem przypadku zachodzi reakcja zobojętniania, t. j. zniweczenie w płynie jednocześnie jonów wodorowych i wodorotlenowych. Fakt neutralizacji zdradzają przytem pewne wskaźniki czyli indykatory, ciała barwne, które zależnie od tego, czy znajdują się w środowisku kwaśnem, zasadowem lub obojętnem, zmieniają odcienie i w ten sposób zdradzają jonowy stan płynów.

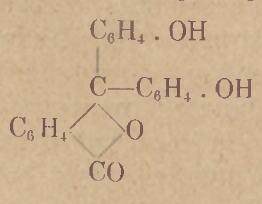
[1]) Tłum. Adwentowskiego i Staronki pod kierunkiem Brunera. Kraków 1908 (wyczerpane).

Do najczęściej stosowanych indykatorów należą:

a) Lakmus, barwnik roślinny, który rzadko znajduje się w handlu w stanie dostatecznej czystości. Według Mohra oczyszcza się go w sposób następujący: nierozdrobnione kostki lakmusu wytrawia się 85%-owym alkoholem, często mieszając i ogrzewając przez dłuższy czas na kąpieli wodnej; roztwór odlewa się i tę operację powtarza trzy razy. Alkohol rozpuszcza i usuwa barwniki mniej wrażliwe na działanie kwasów lub zasad. Pozostałe kostki wyciąga się gorącą wodą, a ponieważ pozostałość sączy się nadzwyczaj trudno, zlewa się płyn wraz z osadem do wysokiego cylindra, pozostawia na kilka dni w spokoju, a następnie odciąga klarowną ciecz lewarem. Ciecz tę odparowuje się do $^1/_3$ pierwotnej objętości, zakwasza kwasem octowym i wreszcie odparowywa do konsystencji syropowatej i oblewa alkoholem 90%-wym, który strąca barwnik błękitny, podczas gdy barwnik fioletowy pozostaje w roztworze. Strąt sączy się, przemywa alkoholem, a pozostałość rozpuszcza w takiej ilości ciepłej wody, ażeby trzy krople roztworu wystarczyły do wyraźnego zabarwienia 50 cm^3 wody.

Lakmus może być stosowany przy miareczkowaniu kwasów nieorganicznych i organicznych, wodzianów potasowców i wapniowców, a także amonjaku. Węglany muszą być miareczkowane w temperaturze bliskiej wrzenia roztworów. Obojętne roztwory, podobnie jak czysta woda, zabarwiają się pod wpływem lakmusu na szaro-fioletowo, alkaliczne na błękitno, a kwaśne na czerwono. Kwas węglowy również powoduje zmianę barwy na czerwoną.

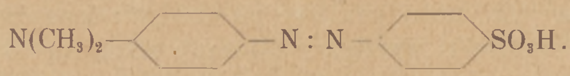
b) Fenoloftalein jest produktem kondensacji bezwodnika ftalowego i fenolu. Budowa jego odpowiada wzorowi:



Stosuje się go w roztworze alkoholowym 1%-wym. Roztwór ten jest bezbarwny, podobnie bezbarwne są roztwory soli obojętnych i kwasów, do których dodano fenoloftaleinu. Natomiast płyny zasadowe zabarwiają się pod jego wpływem na czerwono.

Fenoloftalein stosować można przy miareczkowaniu kwasów organicznych i nieorganicznych, silnych zasad, lecz nie amonjaku. Węglany można miareczkować tylko w płynach wrzących, gdyż fenoloftalein odbarwia się także pod wpływem kwasu węglowego, znajdującego się w roztworze.

c) Oranż metylowy czyli heljantyna jest kwasem sulfonowym dwumetylo-p-amino-azobenzenu lub jego solą sodową:



Odczynnik przyrządza się, rozpuszczając w 100 cm³ wrzącej wody 0·02 gr. oranżu metylowego.

Płyny obojętne, podobnie jak woda czysta, zabarwiają się pod wpływem metyloranżu na pomarańczowo, kwaśne na czerwono, a alkaliczne na żółto. Ponieważ oko jest wrażliwsze na przemianę zabarwienia żółtego na czerwone, miareczkuje się zwykle płyny alkaliczne kwasami normalnemi, a tylko wyjątkowo odwrotnie.

Oranż metylowy może być stosowany do miareczkowania silnych kwasów nieorganicznych, jak HCl, HNO_3, H_2SO_4. Kwas fosforowy miareczkowany ługiem zobojętnia się w chwili przemiany barwy czerwonej na żółtą do $^1/_3$, t. j. z chwilą utworzenia się soli pierwszorzędnej:

$$H_3PO_4 + NaOH = H_2O + NaH_2PO_4 .$$

Kwasów organicznych nie można miareczkować w obecności metyloranżu.

Silne zasady, jak NaOH, KOH, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, a także pierwszorzędne zasady organiczne miareczkują się w obecności metyloranżu dokładnie. Także węglany można miareczkować w temperaturze zwykłej, gdyż barwnik ten nie jest wrażliwy na działanie kwasu węglowego.

d) Lakmoid albo błękit rezorcynowy otrzymuje się przez ogrzanie rezorcyny z azotanem sodowym. Odczynnik przygotowuje się, rozpuszczając 0·2 gr. czystego handlowego produktu w 100 cm³ alkoholu. Lakmoid zabarwia płyny kwaśne na cebulasto-czerwono, a alkaliczne na niebiesko, płyny obojętne zaś na czerwono-fioletowo. Lakmoid nadaje się do miareczkowania

silnych kwasów i zasad, także amonjaku. Kwasów organicznych mianować w obecności jego nie można.

Przygotowanie $^1/_5$ normalnego kwasu solnego.

Rezultaty miareczkowania są naogół tem dokładniejsze, im więcej rozcieńczone (w pewnych granicach) płyny mianowane się stosuje. Rzadko przeto bywają używane istotnie normalne płyny, w użyciu są natomiast przeważnie $^1/_5$ lub $^1/_{10}$ normalne. Kwas solny $^1/_5$ n. powinien zawierać w litrze $\frac{36{\cdot}46}{5}$ gr. HCl, czyli 7·292. Płyn taki przygotowuje się w sposób następujący. Chemicznie czysty stężony kwas solny, którego zawartość HCl znana jest w przybliżeniu na mocy pomiaru areometrycznego, rozcieńcza się wodą tak dalece, aby roztwór zawierał około 1% HCl, t. j. nieco więcej niż wymaga koncentracja $^1/_5$ n. kwasu. Następnie żarzy się w tygielku platynowym około 0·5 grama chemicznie czystej sody do stałej wagi tak, aby tylko denko tygielka okazywało rozpalenie do ciemnej czerwoności (wyższe ogrzewanie spowodować może wydzielenie CO_2). Tygielek umieszcza się w eksykatorze i waży dokładnie na wadze analitycznej. Z różnicy wag tygielka i tygielka z sodą dowiadujemy się o wadze samej sody. Tę ostatnią rozpuszczamy następnie w wodzie (około 100 cm^3) i miareczkujemy, po dodaniu 5—6 kropli metyloranżu, dopuszczając kwas z biurety tak długo, dopóki pierwotna barwa nie przemieni się w pomarańczową. Wówczas odczytuje się stan płynu w biuretce i dodaje do płynu jeszcze jednę kroplę kwasu; jeżeli przytem barwa przemieni się na brunatnawo-czerwoną, wówczas odczytanie uprzednie stanu płynu jest miarodajne, jeżeli nie — odczytuje się ponownie, dopuszcza kroplę kwasu i bada barwę. W ten sposób można dokładnie znaleźć ilość kub. centymetrów kwasu potrzebnych do zobojętnienia odważonej ilości sody, a zatem także ilość gr. HCl zawartych w 1 cm^3 kwasu solnego. Jeżeli rachunek wykaże większą zawartość HCl niż 0·007292 gr. wówczas rozcieńczamy kwas potrzebną ilością kub. centymetrów wody i kontrolujemy miano jego ponownem miareczkowaniem sodą. Dla wielu celów można się zresztą zadowolnić oznaczeniem dokładnej zawartości HCl w 1 cm^3 kwasu, nie dążąc do

tego, aby zawierał ściśle ilość wymaganą przez $^1/_5$ n. kwas. Podobnie przygotowuje się kwas $^1/_{10}$ normalny.

Kwasy normalne azotowy i siarkowy przygotowuje się w ten sam sposób.

Przygotowanie $^1/_5$ normalnego ługu sodowego.

Około 9 gr. najczystszego handlowego wodzianu sodowego rozpuszcza się w około 1 litrze wody i po ochłodzeniu roztworu miareczkuje $^1/_5$ n. kwasem solnym, biorąc 25 cm^3 ługu i 2—3 kropli oranżu metylowego. Z rezultatu miareczkowania wyniknie, w jakim stosunku należy ług rozcieńczyć, aby otrzymać dokładny $^1/_5$ n. ług.

Ługi w ten sposób przygotowane zawierają zazwyczaj nieco węglanu sodowego, co jednak w przeważającej liczbie przypadków jest bez znaczenia. Jeżeli chodzi o ług zupełnie wolny od węglanów, to stosuje się najlepiej roztwór wodzianu barowego.

Sporządzenie $^1/_{10}$ n. roztworu wodzianu barowego.

Około 20 gr. handlowego, krystalicznego wodzianu barowego wsypuje się do dużej flaszki, dolewa 1 litr wody, zamyka i wstrząsa, aż kryształki ulegną zupełnemu rozpuszczeniu. Na dnie pozostanie biały proszek węglanu barowego, którym kupny wodzian barowy jest z reguły zanieczyszczony. Płyn pozostawia się na dwa dni w spokoju, aby węglan barowy mógł osiąść w zupełności na dno, a ciecz klarowną odpuszcza się zapomocą lewara do flaszki zapasowej, z której usunięto bezwodnik węglowy, przepuszczając przez nią przez czas dłuższy strumień czystego powietrza. Flaszkę łączy się natychmiast z biuretą i rurką wypełnioną wapnem sodowem; to ostatnie powoduje zatrzymanie bezwodnika węglowego powietrza wnikającego do flaszki z chwilą odpuszczania płynu do biurety. Miano tego płynu oznacza się, miareczkując nim 50 cm^3 $^1/_{10}$ n. kwasu solnego w obecności fenoloftaleinu. Dalszych korekcyj płynu się nie uskutecznia, gdyż manipulowanie nim na powietrzu może spowodować wydzielenie węglanu barowego.

2. Oksydymetrja.

Metody oksydacyjne i redukcyjne polegają na tem, że ciało analizowane utlenia się lub redukuje przez roztwór używany do miareczkowania; ilość zatem tlenu pobrana i oddana daje pojęcie o ilości badanego ciała. Rozczynom normalnym nadajemy takie stężenie, aby 1000 cm^3 odpowiadało równoważnikowi tlenu, t. j. 8 gr., czyli 1 gr. wodoru.

Najczęściej używanym płynem utleniającym jest nadmanganian potasowy, którego dwie cząsteczki w obecności kwasu siarkowego oddają 5 atomów tlenu:

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O,$$

ilość zatem nadmanganianu potasu potrzebna do sporządzenia normalnego płynu wynosi:

$$\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{\cdot}15}{5} = 31{\cdot}63 \text{ gr.}$$

Zwykle jednak używa się $^1/_{10}$ n. płynu.

$^1/_{10}$ n. Roztwór nadmanganianu potasu (kameleonu).

Na wadze zwykłej odważamy 3·2—3·3 gr. nadmanganianu potasu i rozpuszczamy w litrze wody. Płyn ten pozastawiamy przez kilka dni w spokoju, aby spowodować utlenienie ciał organicznych i amonjaku, zwykle choć w małych ilościach w wodzie destylowanej obecnych. Miano tego roztworu oznaczyć można zapomocą kilku metod. W praktyce fizjologiczno-chemicznej najczęściej używa się mianowanie $^1/_{10}$ n. kwasem szczawiowym.

Sporządzenie $^1/_{10}$ n. kwasu szczawiowego.

Obecnie w handlu[1]) znajduje się absolutnie czysty kwas szczawiowy, który wymaga tylko jednokrotnego krystalizowania. W tym celu przyrządza się możliwie skoncentrowany roztwór we wrzącej wodzie, ciecz sączy przez lejek ogrzewany wodą, wśród ciągłego mieszania przesączu aby otrzymać możliwie drobne kryształki. Kryształki rozpościera się na

[1]) C. A. F. Kahlbaum w Berlinie.

bibule, pozostawia przez kilkanaście dni w czystem powietrzu i otrzymuje w ten sposób produkt, który odpowiada dokładnie wzorowi $C_2H_2O_4 . 2H_2O$.

Po roztarciu kryształków na drobny proszek, odważa się dokładnie 6·3024 gr. i rozpuszcza w kolbie miarowej litrowej w wodzie.

Oznaczenie miana kameleonu.

Do zlewki szklannej daje się pipetką 25 cm³ $^1/_{10}$ n. kwasu szczawiowego, dodaje 10 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego (1 : 5), rozcieńcza do 200 cm³ wodą o temp. około 70° i dolewa, wciąż mieszając, z biuretki z kurkiem szklannym roztworu kameleonu. Barwa czerwona początkowo znika powolnie, potem szybko, a z chwilą całkowitego utlenienia się kwasu szczawiowego jedna kropla kameleonu zabarwi roztwór trwale na czerwono. Reakcja odbywa się według równania:

$$2KMnO_4 + 5C_2O_4H_2 + 3H_2SO_4 = \\ = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O .$$

Ponieważ jedna cząsteczka gramowa kwasu szczawiowego wymaga do utlenienia całkowitego 1 grama atomowego tlenu w myśl równania:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O = 2CO_2 + H_2O ,$$

łatwo obliczyć, jakiej ilości tlenu wymaga do utlenienia się litr $^1/_{10}$ n. kwasu szczawiowego. Jeden litr tego ostatniego zawiera $^1/_{20}$ gramowej cząsteczki kwasu, co odpowiada $^1/_{20}$ gr. atom. tlenu, czyli 0·8 gr.; 1 cm³ $^1/_{10}$ n. kw. szczawiowego = 0·0008 gr. tlenu. Na zasadzie tych danych oblicza się następnie siłę utleniającą badanego nadmanganianu.

3. Jodometrja.

Ten dział analizy miareczkowej opiera się na równaniu:

$$2Na_2S_2O_3 + 2I = 2NaI + Na_2S_4O_6 ,$$

t. j. jod pod wpływem tiosiarczanu ulega redukcji na jodowodór (NaI). Reakcja odbywa się bardzo szybko i gładko, a ko-

niec jej, to jest zupełną redukcję jodu, poznaje się po zniknięciu zabarwienia niebieskiego, które wytwarza się uprzednio w płynie dzięki dodatkowi roztworu skrobi.

Przygotowanie $^1/_{10}$ n. roztworu tiosiarczanu sodowego.

Płynu tego nie można przygotować przez proste rozpuszczenie potrzebnej ilości tiosiarczanu ($^1/_{10}$ cząsteczki gramowej) w wodzie, gdyż rozkłada się on pod wpływem kwasu węglowego, zawsze w wodzie destylowanej się znajdującego. Rozkład ten odbywa się według równania:

$$Na_2S_2O_3 + 2H_2CO_3 = 2NaHCO_3 + H_2S_2O_3,$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S,$$

lecz oczywiście ustaje z chwilą gdy cały zapas kwasu węglowego w ten sposób zostanie wyczerpany, poczem roztwór tiosiarczanu trzyma się miesiącami bez zmiany. Roztwór tiosiarczanu przygotowuje się przeto w sposób następujący. Około 125 gr. krystalicznego tiosiarczanu sodowego rozpuszcza się w 5 litrach wody świeżo wygotowanej i roztwór pozostawia w spokoju na dwa tygodnie. Po tym czasie, wystarczającym do spowodowania wyżej wspomnianego zużycia bezwodnika węglowego wody destylowanej, ustawia się dokładnie miano roztworu jedną z następujących metod:

a) Czystym jodem. Jod handlowy, zawierający zazwyczaj przymieszki chloru, bromu i cyjanu oczyszcza się przez sublimację. Około 6 gr. jodu miesza się z 2 gr. jodku potasu, umieszcza na szkiełku zegarkowem, całość przykrywa dostatecznie dużym lejkiem i podgrzewa bardzo małym płomykiem. Na lejku zbierze się w postaci krystalicznej czysty jod, który po zeskrobaniu pręcikiem szklannym przechowuje się w szklannem naczynku. Jednocześnie przygotowuje się trzy flakony z zatyczkami szklannemi, do każdego daje około 2·5 gr. czystego jodku potasowego i 0·5 cm³ wody i dokładnie waży. Następnie wrzuca się do flakonika 0·4—0·5 gr. czystego jodu i waży ponownie, dzięki czemu oznaczymy przez różnicę ilość jodu, znajdującego się w każdym. Jod rozpuści się w stężonym roztworze jodku potasowego. Zatkany flakonik wpuszcza się następnie do 500 cm³ wody w kolbce Erlenmeyera, w któ-

rej rozpuszczono 1 gr. jodku potasowego, pod wodą otwieramy zatyczkę flakonika i płyn miareczkujemy tiosiarczanem sodowym, dodając go tak długo z biuretki, aż kolor płynu stanie się jasno-żółty, poczem dodajemy 2—3 cm³ roztworu skrobi, a błękitny teraz płyn miareczkujemy do bezbarwności. Dowiadujemy się w ten sposób, jaka ilość kub. centym. tiosiarczanu jest potrzebna do zredukowania odważonej ilości jodu.

Roztwór skrobi przygotowuje się według przepisu Stokesa w sposób następujący: 5 gr. skrobi, roztartej na delikatny proszek, zaciera się bardzo małą ilością wody na jednostajną miazgę i wlewa ją wolno do 1 litra wody wrzącej na porcelanowej misce. Mieszaninę całą gotuje się jeszcze przez 1—2 minuty, aż powstanie roztwór zupełnie klarowny. Następnie oziębia się przez wstawienie do zimnej wody, pozostawia przez noc w spokoju i sączy do małych flaszeczek aptecznych o pojemności około 50 cm³. Flaszeczki te sterylizuje się, wstawiając je po szyjkę do wrzącej łaźni wodnej na przeciąg dwóch godzin i zatyka miękkiemi korkami, przeciągniętemi poprzednio przez płomień.

b) Dwuchromianem potasowym. Metoda ta polega na następującej reakcji:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 8KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 6I.$$

Potrzebny do zrealizowania tej reakcji $^1/_{10}$ n. roztwór dwuchromianu potasowego przygotowuje się w sposób następujący: handlowy dwuchromian potasowy oczyszcza się przez krystalizację, starając się o uzyskanie z nasyconych w temperaturze wrzenia roztworów możliwie drobnego krystalicznego miału. Miał ten suszy się naprzód w temp. 130°. Następnie odważa się dokładnie 3·9083 gr. tego preparatu i rozpuszcza w kolbie miarowej litrowej w wodzie.

Ustawienie miana tiosiarczanu uskutecznia się jak następuje: 2 gr. czystego jodku posatowego rozpuszcza się w możliwie małej ilości wody, dodaje 5 cm³ kwasu solnego (1 : 5), a następnie 25 cm³ roztworu dwuchromianu potasowego. Wreszcie rozcieńcza się 500 cm³ wody i miareczkuje tiosiarczanem[1])

---

[1]) Koniec reakcji zdradza się przemianą zabarwienia błękitnego na jasno-zielone.

jak podano pod *a)*. Ponieważ 1 cm³ $^1/_{10}$ n. roztworu dwuchromianu potasowego odpowiada 1 cm³ $^1/_{10}$ n. roztworu tiosiarczanu sodowego, obliczenie miana badanego roztworu nie przedstawia żadnych komplikacyj.

Przyrządzenie $^1/_{10}$ roztworu jodu.

Roztwory jodowe szybko ulegają przemianom, skutkiem czego nigdy nie przygotowuje się dokładnie normalnych roztworów, a tylko przybliżenie $^1/_{10}$ n., których miano oznacza się następnie dokładnie zapomocą roztworu tiosiarczanu sodowego o znanem mianie. Przybliżenie $^1/_{10}$ n. roztwór jodowy otrzymuje się, rozpuszczając w kolbie miarowej litrowej 25 gr. czystego jodku potasowego w możliwie małej ilości wody, do uzyskanego roztworu dodaje 12·7 gr. zwykłego handlowego jodu i z chwilą rozpuszczenia się całości dodaje wody po kreskę kolby.

4. Metody oparte na strąceniu osadów,

zwłaszcza często stosowane w analizie moczu (oznaczenie chlorków, fosforanów) opierają się na takich reakcjach, których wynikiem jest powstawanie związku nierozpuszczalnego. N. p. chlorek sodowy reaguje z azotanem srebrowym, dając nierozpuszczalny chlorek srebrowy barwy białej. Zawartość azotanu srebrowego w płynie może być zatem wypośrodkowana przez dodawanie z biuretki $^1/_{10}$ n. roztworu chlorku sodowego tak długo, jak kropla tego ostatniego przestanie powodować w płynie badanym zmętnienie. Bliższą charakterystykę podobnych metod podajemy w odnośnych działach szczegółowych.

III. Analiza organiczna.

Ponieważ w skład przeważającej ilości ciał organicznych wchodzi tylko kilka pierwiastków, analiza organiczna jest naogół mało skomplikowana.

Próba na węgiel i wodór. Jeżeli badana substancja ogrzana na blaszce platynowej zapali się lub wydzieli czarny węgiel, wówczas wnosić można, że mamy do czynienia z substancją organiczną. Wykrycie wodoru polega na tem, że pier-

wiastek ten łączy się łatwo z tlenem, tworząc wodę. Badane ciało miesza się dokładnie z suchym tlenkiem miedzi w probówce z trudno topliwego szkła; wylot probówki zatyka się korkiem gumowym, przez który prowadzi rurka szklanna do naczynka wypełnionego częściowo wodą barową. Następnie ogrzewa się zawartość probówki; węgiel zawarty w badanem ciele łączy się z tlenem tlenku miedziowego, tworząc bezwodnik węglowy, który spowoduje zmętnienie wody barowej, na skutek utworzenia węglanu barowego, a wodór spali się na parę wodną, która skropli się w zimniejszej części probówki, albo w rurce szklannej.

Próba na azot. Bardzo wrażliwą próbę na azot, zawarty w ciałach organicznych, podał Lassaigne. Małą ilość badanego ciała umieszcza się w rurce szklannej z trudno topliwego szkła, o średnicy 5 mm, a długości 6 cm, dodaje kawałek potasu wielkości soczewicy i ogrzewa stopniowo aż do ciemnej czerwoności. Ciepłą jeszcze rurkę kładzie się następnie do 10 cm^3 wody, przyczem rurka rozpada się, a nadmiar użytego potasu spala się przy zetknięciu z wodą. Uzyskany płyn, zawierający w razie obecności azotu cyjanek potasu, sączy się, zadaje kilku kroplami roztworu wodzianu potasowego, następnie małą ilością mieszaniny chlorku żelazowego i siarczanu żelazawego, upewnia się, że płyn posiada wyraźny odczyn alkaliczny i ogrzewa w ciągu dwóch minut do wrzenia. W razie obecności cyjanku potasowego otrzymamy w tych warunkach żelazocyjanek potasowy. Po wystygnięciu płynu zakwasza się go kwasem solnym, przyczem ulegną rozpuszczeniu uprzednio utworzone wodorotlenki żelazowy i żelazawy, a chlorek żelazowy zareaguje z żelazocyjankiem potasowym, dając osad błękitu pruskiego. W razie więc obecności azotu płyn po zakwaszeniu zabarwi się na błękitno, podczas gdy w nieobecności azotu barwa płynu będzie żółtawa. Jeżeli badane ciało zawiera tylko mało azotu, wówczas płyn zabarwi się tylko słabo na zielono-niebiesko.

Badanie na siarkę wykonywa się analogicznie jak na azot. W razie obecności siarki utworzy się siarczek potasowy. Uzyskany płyn dzieli się na dwie części; jednę bada się roztworem nitroprusydku sodowego, a drugą octanem ołowiawym. W razie obecności siarczku potasowego otrzymamy w pierwszym

przypadku zabarwienie fioletowe, a w drugim mniej lub więcej intensywne zabarwienie brunatno-czarne lub osad czarny.

Łatwo lotne ciała nie mogą być badane tą metodą. W takich przypadkach należy rozkładać badane ciało kwasem azotowym w wysokiej temperaturze, jak opisano niżej, metodą Cariusa.

Próba na chlorowce. Badane ciało ogrzewa się z czystym tlenkiem wapnia, zanurza gorącą jeszcze probówkę, w której wykonano ogrzewanie, do wody; probówka oczywiście rozpryśnie się na kawałki drobne, a utworzone ewentualnie połączenia chlorowców z wapnem rozpuszczą się w wodzie. Płyn zakwasza się kwasem azotowym, sączy i zadaje azotanem srebrowym. W razie obecności chlorowców powstanie osad biały lub żółtawy.

Bardzo wrażliwą jest próba Beilsteina. Kawałek tlenku miedziowego umieszcza się w uszku platynowem i przepala w płomieniu palnika Bunsena tak długo, dopóki płomień nie przestanie się zabarwiać. Następnie dodaje się do tlenku miedziowego kawałek mały badanego ciała i ogrzewa w zewnętrznej części płomienia. Substancja organiczna naprzód ulegnie spaleniu, a potem chlorowce, wytworzywszy z miedzią połączenia łatwo lotne, spowodują zabarwienie się płomienia na zielono.

Ilościowe oznaczenie chlorowców metodą Cariusa.

Metoda polega na rozkładzie badanych ciał kwasem azotowym w wysokiej temperaturze w obecności azotanu srebrowego. Związek organiczny spala się przytem na bezwodnik węglowy i parę wodną, a chlorowiec łączy się ze srebrem, dając trudno rozpuszczalne połączenie.

Do wykonania analizy potrzeba: czystego kwasu azotowego dymiącego, którego 2 cm^3 rozpuszczone w 50 cm^3 wody nie powinny dać zmętnienia z azotanem srebrowym, następnie azotanu srebrowego krystalicznego, rury szklannej z trudno topliwego szkła, długości 50 cm, średnicy 18—20 mm, grubości ścianki 2 mm, z jednego końca zatopionej, dalej lejka o długim (około 40 cm) trzonie i wreszcie rurki wagowej ze szkła trudno topliwego długości 6—7 cm, o średnicy 6—8 mm.

Badaną substancję odważa się (0·15—0·2 gr.) w wyżej

wspomnianej rurce wagowej, a większą rurę zaopatruje około $^1/_2$ gr. azotanu srebrowego i $1^1/_2$—2 cm. dymiącego kwasu azo-

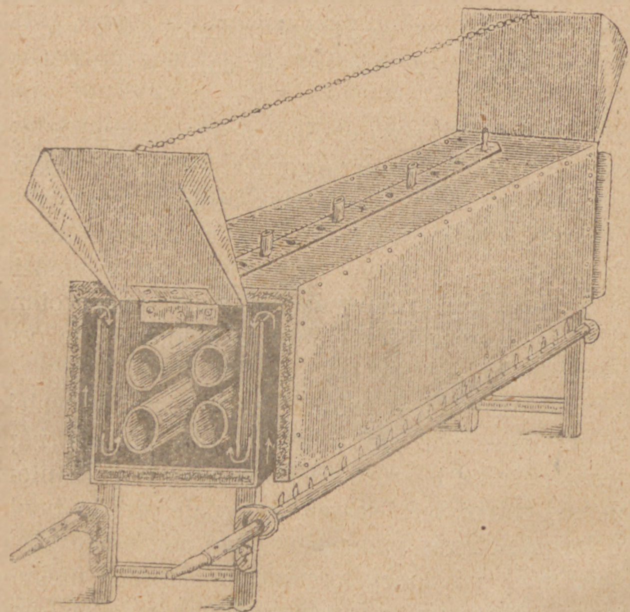


Fig. 36.

towego, uważając na to, aby w górnych częściach rury nie było kropel płynu; następnie do nieco pochylonej rury wpuszcza się rurkę z odważoną substancją, bacząc pilnie na to, aby substancja nie zetknęła się z kwasem azotowym. Wreszcie zatapia się rurę starannie. Po ochłodzeniu wkłada się rurę do specjalnego pieca (fig. 36.) i ogrzewa. Zwykle wystarcza ogrzewanie według następującego schematu:

od	9.—10.	godziny	ogrzewać	do	100°
„	10.—11.	„	„	„	150°
„	11.—12.	„	„	„	200°
„	12.— 3.	„	„	„	250°
„	3.— 6.	„	„	„	300°

Po tym czasie gasi się płomienie pieca, a na drugi dzień otwiera rurę w sposób następujący: z pieca wyciąga się rurę tylko częściowo i natychmiast rozpoczyna okręcać niezbyt silnie mocnym ręcznikiem i kontynuuje skręcanie w miarę wy-

ciągania rury z pieca. Następnie dobrym płomieniem palnika ogrzewa się koniec rury, przyczem na skutek wewnętrznego ciśnienia łatwo powstaje otwór, przez który gazy utworzone podczas spalenia wydobędą się nazewnątrz. Potem ostrym pilnikiem nacina się rurę nieco niżej, przykłada do nacięcia rozpalony pręcik szklanny i powoduje w ten sposób odpadnięcie końca rury. Teraz spłókuje się zawartość rury do szklanki, bacząc na to, aby nic z osadu nie pozostało w użytej rurce wagowej i ogrzewa płyn na kąpieli wodnej bez dostępu światła dziennego tak długo, dopóki ciecz ponad osadem w zupełności się nie wyjaśni. Przyspieszyć można zupełne wydzielenie osadu, kłócąc płyn pręcikiem szklannym. Następnie odstawia się płyn i pozwala mu w zupełności ostygnąć. Utworzony chlorowcowy związek srebra zbiera się wreszcie na filtrze papierowym, albo też na filtrze Goocha (por. rozdział o oznaczaniu chloru w moczu) i oznacza wagę jego w zwykły sposób. Obliczenie rezultatu opiera się na następujących wartościach: 143·38 gr. AgCl zawiera 35·45 gr. chloru, 187·89 gr. AgBr zawiera 79·96 gr. bromu, 234·78 gr. AgI zawiera 126·85 gr. jodu.

Ilościowe oznaczenie siarki według Cariusa.

Siarka zawarta w związkach organicznych ulega przy ogrzewaniu z kwasem azotowym utlenieniu na kwas siarkowy, który następnie oznacza się wagowo w postaci siarczanu barowego. Postępuje się zupełnie tak, jak wyżej opisano przy oznaczaniu chlorowców, t. j. badane ciało, odważone w małej rurce, umieszcza się w rurze większej, zaopatruje się w kwas azotowy, zatapia rurę i ogrzewa stopniowo do 300°. Po ostrożnem otworzeniu rury spłókuje się jej zawartość do szklanki i rozcieńcza taką ilością wody, aby ogólna objętość płynu wynosiła około 400 cm³. Płyn ten ogrzewa się następnie do wrzenia, dodaje kilka cm³ stężonego kwasu solnego i około 20 cm³ 10% roztworu wrzącego chlorku barowego. W tych warunkach utworzony siarczan barowy szybko ulega wydzieleniu w postaci dobrze się sączącej; zbiera się go na odpowiednim sączku i przemywa wrzącą wodą tak długo, dopóki mała próbka przesączu nie przestanie dawać zmętnienia z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wilgotny jeszcze osad umieszcza się wraz z sącz-

kiem w ważonym tyglu platynowym i spala. Po ochłodzeniu tygla w eksykatorze waży się ponownie i oznacza w ten sposób siarczan barowy. Ilość siarki zawartą w znalezionym siarczanie barowym oblicza się na zasadzie wartości następujących: 233·46 gr. $BaSO_4$ zawiera 32·06 gr. siarki.

Jednoczesne oznaczanie chlorowców i siarki.

W razie obecności w badanem ciele chlorowca i siarki oznaczenie jednoczesne obu pierwiastków uskutecznia się w sposób następujący. Substancję rozkłada się zapomocą kwasu azotowego w obecności azotanu srebrowego według metody Cariusa, jak wyżej opisano. Utworzony związek srebra i chlorowca odsącza się; przesącz zawiera obok kwasu siarkowego, utworzonego przez utlenienie siarki, nadmiar azotanu srebrowego. Kwas siarkowy strąca się w tym przypadku nie chlorkiem, lecz azotanem barowym z rozcieńczonego roztworu (około 500 cm³ płynu). Utworzony siarczan barowy zbiera się na sączku przemywa dokładnie wrzącą wodą, i t. d. jak wyżej.

Oznaczenie ilościowe azotu metodą Dumasa.

Zasada metody polega na spaleniu związku organicznego w rurze szklannej, wypełnionej bezwodnikiem węglowym; azot wydziela się przytem po części w stanie elementarnym, po części w postaci tlenków azotu. Te ostatnie redukują się na azot zapomocą miedzi metalicznej. Do wykonania analizy potrzeba:

1) rury do spaleń z trudno topliwego szkła, długości 80 do 85 cm. a średnicy 15 mm, w jednym końcu zatopionej;

2) lejka o szerokiem ujściu (około 10 mm);

3) 400 gr. gruboziarnistego i 100 gr. sproszkowanego tlenku miedziowego przechowywanych w kolbach szklannych;

4) 500 gr. magnezytu w kawałkach wielkości grochu;

5) czystego alkoholu metylowego do redukowania zwoju siatki miedzianej;

6) zwoju siatki miedzianej, długości około 12 cm. Przygotowuje się ją w ten sposób, że siatkę drucianą owija się około pręta szklannego. Zwój powinien pasować dokładnie do rury do spaleń. Oprócz tego potrzebne są krótsze zwoje miedziane długości 1—2 cm.;

7) roztworu 150 gr. KOH w 150 gr. wody, który przygotowuje się w miseczce porcelanowej. Gotowy roztwór przechowuje się we flaszce szklannej zamkniętej gumowym korkiem;

8) tygla niklowego lub miedzianego do przepalania tlenku miedziowego, wysokości 6 cm. i średnicy w górnej części 7 cm.;

9) tygla porcelanowego do przepalania sproszkowanego tlenku miedziowego;

10) moździerzyka agatowego lub szklannego;

11) aparatu absorbcyjnego i eudiometru;

wreszcie kilku korków gumowych.

Przygotowanie do analizy rozpoczyna się silnem przepalaniem obu gatunków tlenku miedziowego. Następnie redukuje się zwój miedziany w ten sposób, iż ogrzewa się go silnie w płomieniu dmuchawki i wsuwa do rurki zaopatrzonej w 1 cm^3 alkoholu metylowego; redukcja zachodzi bardzo szybko, przyczem wydzielają się ostro pachnące pary kwasu mrówkowego i aldehydu mrówkowego. Gdy główna reakcja minie, zatyka się rurkę luźno korkiem. Po ostygnięciu zwoju miedzianego umieszcza się go na czas krótki w wodnej suszarce i wreszcie przechowuje aż do użycia w eksykatorze. Tlenki miedziowe tymczasem dostatecznie wypalone umieszcza się również w eksykatorze, aż do całkowitego wystudzenia, a w międzyczasie odważa się na szkiełku wagowem badaną substancję.

Teraz przystępujemy do napełniania rury do spaleń. W tym celu umieszczamy ją w pozycji pionowej i wsypujemy tyle magnezytu, aby warstwa jego dosięgła długości 10—12 cm. Warstwę tę przykrywamy krótkim (1—2 cm. długości) zwojem miedzianym, uprzednio silnie przepalonym, do rury dość ciasno wchodzącym. Następnie wsypujemy 8 cm-ową warstwę gruboziarnistego tlenku miedziowego, którą znów zatykamy krótkim zwojem drutu miedzianego, i zapomocą lejka pewną ilość sproszkowanego i przepalonego tlenku miedziowego. Substancję badaną, znajdującą się na szkiełku wagowem, przykrywamy również proszkowanym tlenkiem miedziowym, mieszamy dokładnie zapomocą łopatki platynowej i mieszaninę tę starannie wprowadzamy za pośrednictwem lejka do rury. Szkiełko, lejek i łopatkę platynową „spłókujemy“ nowemi ilościami tlenku miedziowego do rury i uzyskujemy w ten sposób warstwę długości około 10 cm. Na to dajemy 30 cm. długą warstwę gruboziar-

nistego tlenku miedziowego i wreszcie redukowany zwój drutu miedziowego. Długość rury wolnej od zwoju powinna wynosić około 5—10 cm.

Po napełnieniu rury umieszcza się ją w pozycji poziomej i uderza nią zlekka kilkakrotnie w stół w celu utworzenia ponad tlenkiem miedzi dostatecznie szerokiego kanału dla odpływu gazów wytworzonych przy spalaniu, umieszcza wreszcie w piecu do spaleń, zatyka korkiem zaopatrzonym w otwór, przez który przechodzi rurka szklanna i łączy tę ostatnią zapomocą rurki gumowej grubościennej z aparatem absorbcyjnym. Cały piec ustawia się korzystnie w pozycji pochylonej w celu ułatwienia spływania wody zbierającej się u końca rury na skutek skroplenia się pary, wytwarzanej przy spalaniu ciała organicznego. Aparaty absorbcyjne mają rozmaite konstrukcje; przedstawiony na fig. 37 (str. 161) należy do częściej stosowanych. Dolną część aparatu wypełniamy taką ilością rtęci, aby także część bocznej przytopionej szklannej rurki była nią wypełniona. Rurka gumowa, łącząca rurę do spaleń z aparatem absorbcyjnym, zaopatrzona jest w ściskacz śrubowy. Po otworzeniu ściskacza ogrzewamy połowę warstwy magnezytu, rozpoczynając od końca rury małemi płomykami, które stopniowo powiększamy, potęgując oprócz tego temperaturę nałożeniem kafli szamotowych na końcu pieca. Wyższa temperatura spowoduje rozkład magnezytu na tlenek magnezu i dwutlenek węgla, który wypiera z rury zawarte w niej powietrze. To ostatnie przechodzi do aparatu absorbcyjnego, napełnionego ługiem potasowym[1]), zbiera się nad powierzchnią płynu i może być od czasu do czasu usunięte z aparatu przez podniesienie rury lub kuli niwelacyjnej, poprzez kurek znajdujący się w górnej części aparatu absorbcyjnego. Po 15-minutowem wytwarzaniu bezwodnika węglowego można przyjąć, że większość powietrza została wypędzona z rury, wówczas zapalamy też płomienie pod zwojem miedzianym, a rurę absorbcyjną wypełniamy w zupełności ługiem, podnosząc rurę niwelacyjną i obserwujemy zachowanie się gazu w aparacie absorbcyjnym. Większość wydobywającego się gazu ulegnie zaabsorbowaniu, tylko nieznaczna część gazu (powietrza) zbierać

[1]) Początkowe ustawienie aparatu uwidacznia fig. 37.; kurek górny ma być otwarty.

się będzie ponad płynem; gaz ten usuwamy. Wreszcie nastąpi chwila, gdy całość gazu wstępującego do aparatu zaabsorbuje

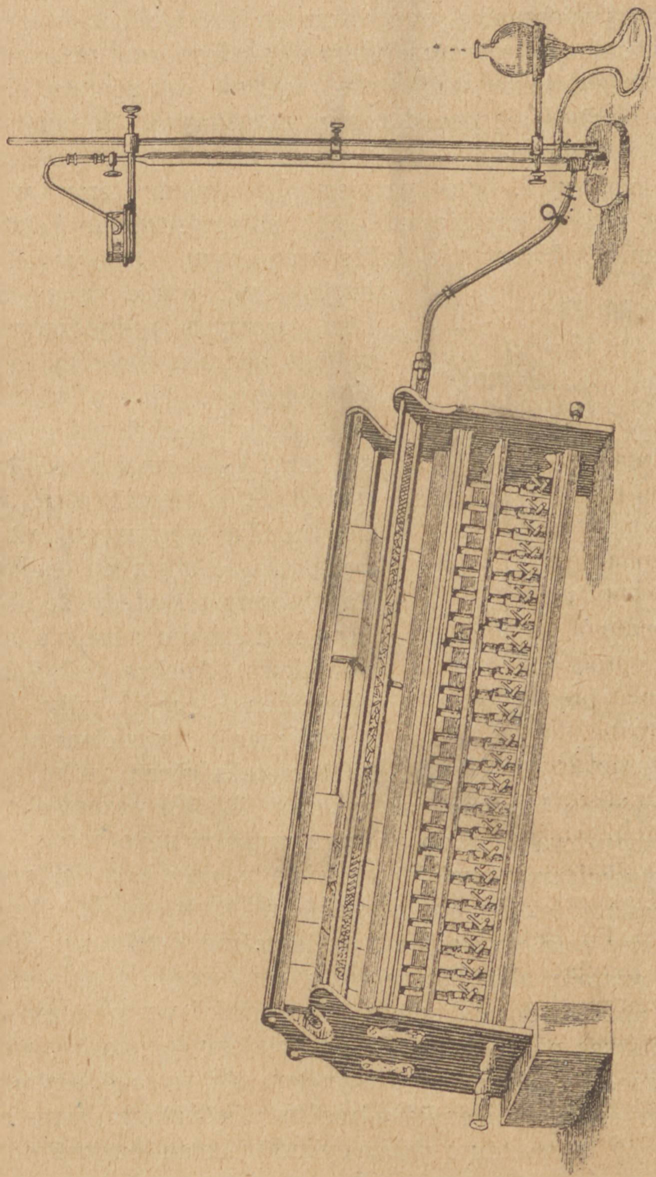


Fig. 37.

się przez ług na dowód, że w rurze powietrza niema już wcale. Wówczas ogrzewamy silniej zwój drutu miedzianego i warstwę

tlenku miedziowego za nim leżącą, a wkrótce potem, gdy tlenek miedziowy rozpali się do czerwoności, ogrzewamy część rury zawierającą mieszaninę proszkowanego tlenku miedziowego i badanej substancji; ta ostatnia ulega rozkładowi, azot zaś, porwany prądem bezwodnika węglowego, wędruje do aparatu absorbcyjnego i zbiera się ponad ługiem potasowym. W ten sposób powodujemy stopniowe spalenie substancji i wydzielenie zawartego w niej azotu. Pilnie przytem obserwujemy tempo wydzielania się gazu i zależnie od niego potęgujemy lub osłabiamy ogrzewanie substancji, a także magnezytu. Obserwujemy też bacznie zachowanie się pęcherzyków gazowych, podnoszących się w ługu aparatu absorbcyjnego. — W miarę tego jak analiza ma się ku końcowi, pęcherzyki absorbują się coraz dokładniej przez ług na dowód, że zawierają coraz więcej bezwodnika węglowego, wreszcie będą ulegać absorbcji całkowitej. Zauważymy też wtedy, że objętość gazu nad ługiem zupełnie się nie powiększa. Analiza jest wówczas skończona i chodzi tylko jeszcze o zmierzenie wydzielonego azotu. W tym celu górną rurkę aparatu absorbcyjnego łączymy, jak rysunek (fig. 38) pokazuje, z rurką szklanną, prowadzącą do cylindra wypełnionego wodą. Rurkę ową wypełniamy również całkowicie wodą i nad jej wylotem umieszczamy eudiometr, wypełniony także wodą. Następnie podnosimy rurę niwelacyjną, jednocześnie otwieramy ostrożnie kurek aparatu absorbcyjnego i w ten sposób przemieszczamy azot z aparatu do eudiometru. Ten ostatni wreszcie zanurzamy w cylindrze; po 15 minutach odczytujemy objętość gazu w eudiometrze, wyciągając go szczypcami tak wysoko, aby poziomy wody w cylindrze i eudiometrze były jednakowe, wreszcie odczytujemy temperaturę wody cylindra i stan barometru. Obliczenie analizy odbywa się jak następuje: jeżeli s oznacza wagę substancji badanej w gramach, v objętość wydzielonego azotu w temp. t^0 i ciśnieniu barometrycznem b mm; w prężność pary

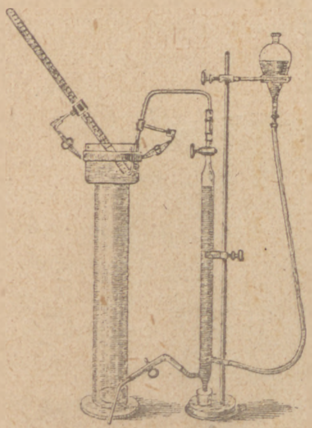


Fig. 38.

wodnej w milimetrach w temp. t^0, wówczas zawartość procentowa azotu p wynosi:

$$p = \frac{v(b - w) \,.\, 0{\cdot}1256}{760\,(1 + 0{\cdot}00367t)s}.$$

Przy obliczeniu ciężaru azotu można się też posługiwać praktyczną tabelą umieszczoną na str. 164—165.

Powyższa metoda spalania może być z korzyścią zmodyfikowana, zwłaszcza gdy chodzi o wykonanie licznych analiz metodą Dumasa. Zamiast stosowania rur z jednego końca zamkniętych, można posługiwać się rurami z obu stron otwartemi, a bezwodnik węglowy wydobywać przez ogrzewanie magnezytu lub dwuwęglanu sodowego w innej, mniejszej rurce, połączonej z rurą do spaleń zapomocą rurki zaopatrzonej pośrodku kulką wydętą, przeznaczoną do gromadzenia wody, wydobywającej się z węglanów, a następnie skroplonej. Można też przepuszczać wydobywający się bezwodnik węglowy przez płóczkę ze stężonym kwasem siarkowym. Odczytywanie azotu ponad ługiem nie jest polecenia godne, gdyż prężność tego ługu zmienia się oczywiście zależnie od zmiany składu jego, t. j. większego lub mniejszego nasycenia bezwodnikiem węglowym.

Ilościowe oznaczenie węgla i wodoru metodą Liebiga.

Zasada metody polega na spaleniu badanej substancji tlenkiem miedziowym lub chromianem ołowiawym w obecności powietrza lub tlenu i zważeniu utworzonego bezwodnika węglowego i pary wodnej:

Do wykonania analizy potrzeba:

1) rury szklannej z trudno topliwego szkła, o zewnętrznej średnicy 12—15 mm. Rura powinna być o 10—15 cm. dłuższa niż piec do spaleń;

2) 400 gr. gruboziarnistego i 50 gr. sproszkowanego tlenku miedziowego;

3) rurki szklannej wypełnionej chlorkiem wapniowym, jednej kształtu litery U, drugiej prostej;

4) aparatu Geisslera do ługu potasowego;

5) aparatu do suszenia powietrza lub tlenu;

Waga 1 cm³ wilgotnego

t	b726	728	730	732	734	736	738	740	742	744	746
5°	1·168	1·171	1·175	1·178	1·181	1·184	1·188	1·191	1·194	1·197	1·201
6°	1·163	1·167	1·170	1·173	1·176	1·179	1·183	1·186	1·189	1·192	1·196
7°	1·158	1·162	1·165	1·168	1·171	1·174	1·178	1·181	1·184	1·187	1·191
8°	1·153	1·157	1·160	1·163	1·166	1·169	1·173	1·176	1·179	1·182	1·186
9°	1·148	1·152	1·155	1·158	1·161	1·164	1·168	1·171	1·174	1·177	1·180
10°	1·143	1·147	1·150	1·153	1·156	1·159	1·163	1·166	1·169	1·172	1·175
11°	1·138	1·142	1·145	1·148	1·151	1·154	1·158	1·161	1·164	1·167	1·176
12°	1·133	1·136	1·140	1·143	1·146	1·149	1·152	1·155	1·159	1·162	1·165
13°	1·128	1·131	1·135	1·138	1·141	1·144	1·147	1·150	1·153	1·157	1·160
14°	1·123	1·126	1·129	1·133	1·136	1·139	1·142	1·145	1·148	1·152	1·155
15°	1·118	1·121	1·124	1·127	1·131	1·134	1·137	1·140	1·143	1·146	1·149
16°	1·113	1·116	1·119	1·122	1·125	1·129	1·132	1·135	1·138	1·141	1·144
17°	1·108	1·111	1·114	1·117	1·120	1·123	1·126	1·130	1·133	1·136	1·139
18°	1·102	1·105	1·109	1·112	1·115	1·118	1·121	1·124	1·127	1·130	1·133
19°	1·097	1·100	1·103	1·106	1·110	1·113	1·116	1·119	1·122	1·125	1·128
20°	1·092	1·095	1·098	1·101	1·104	1·107	1·110	1·113	1·116	1·120	1·123
21°	1·086	1·089	1·092	1·096	1·099	1·102	1·105	1·108	1·111	1·114	1·117
22°	1·081	1·084	1·087	1·090	1·093	1·096	1·099	1·102	1·105	1·108	1·111
23°	1·075	1·078	1·081	1·084	1·088	1·091	1·094	1·097	1·100	1·103	1·106
24°	1·070	1·073	1·076	1·079	1·082	1·085	1·088	1·091	1·094	1·097	1·100
25°	1·064	1·067	1·070	1·073	1·076	1·079	1·082	1·085	1·088	1·091	1·094
26°	1·058	1·061	1·064	1·067	1·070	1·073	1·076	1·079	1·083	1·086	1·089
27°	1·053	1·056	1·059	1·062	1·065	1·068	1·071	1·074	1·077	1·080	1·083
28°	1·047	1·050	1·053	1·056	1·059	1·062	1·065	1·068	1·071	1·074	1·077
29°	1·041	1·044	1·047	1·050	1·053	1·056	1·059	1·062	1·065	1·068	1·071
30°	1·035	1·038	1·041	1·044	1·047	1·050	1·053	1·056	1·059	1·062	1·065

Uwaga: Dla nieparzystych stanów barometrycznych i części

6) dwu korków gumowych, zaopatrzonych w otwory, dobrze dopasowanych do rury spaleń;

7) kurka do regulowania prądu powietrza;

8) dwu zwojów siatki miedzianej długości 10 cm. i 12—15 cm. i dwu krótkich długości 1—2 cm.;

azotu w miligramach.

748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770 mm
1·204	1·207	1·210	1·214	1·217	1·220	1·223	1·227	1·230	1·233	1·236	1·240
1·199	1·202	1·205	1·209	1·212	1·215	1·218	1·222	1·225	1·228	1·231	1·234
1·194	1·197	1·200	1·203	1·207	1·210	1·213	1·216	1·220	1·223	1·226	1·229
1·189	1·192	1·195	1·198	1·202	1·205	1·208	1·211	1·214	1·218	1·221	1·224
1·184	1·187	1·190	1·193	1·196	1·200	1·203	1·206	1·209	1·212	1·216	1·219
1·178	1·182	1·185	1·188	1·191	1·194	1·198	1·201	1·204	1·207	1·210	1·214
1·173	1·117	1·180	1·183	1·186	1·189	1·192	1·196	1·199	1·202	1·205	1·208
1·168	1·171	1·174	1·178	1·181	1·184	1·187	1.190	1·193	1·197	1·200	1·293
1·163	1·166	1·169	1·172	1·176	1·179	1·182	1·185	1·188	1·191	1·195	1·198
1·158	1·161	1·164	1·167	1·170	1·174	1·177	1·180	1·183	1·186	1·189	1·192
1·153	1·156	1·159	1·162	1·165	1·168	1·171	1·174	1·178	1·181	1·184	1·187
1·147	1·150	1·154	1·157	1·160	1·163	1·166	1·169	1·172	1·175	1·178	1·182
1·142	1·145	1·148	1·151	1·154	1·158	1·161	1·164	1·167	1·170	1·173	1·176
1·137	1·140	1·143	1·146	1·149	1·152	1·155	1·158	1·161	1·164	1·168	1·171
1·131	1·134	1·137	1·140	1·144	1·147	1·150	1·153	1·156	1·159	1·162	1·165
1·126	1·129	1·132	1·135	1·138	1·141	1·144	1·147	1·150	1·153	1·156	1·160
1·120	1·123	1·126	1·129	1·132	1·135	1·139	1·142	1·145	1·148	1·151	1·154
1·115	1·118	1·121	1·124	1·127	1·130	1·133	1·136	1·139	1·142	1·145	1·148
1·109	1·112	1·115	1·118	1·121	1·124	1·127	1·130	1·133	1·136	1·139	1·142
1·103	1·106	1·109	1·112	1·115	1·118	1·121	1·124	1·128	1·131	1·134	1·137
1·097	1·100	1·103	1·106	1·109	1·112	1·116	1·119	1·122	1·125	1·128	1·131
1·092	1·095	1·098	1·101	1·104	1·107	1·110	1·113	1·116	1·119	1·122	1·125
1·086	1·089	1·092	1·095	1·098	1.101	1·104	1·107	1·110	1·113	1·116	1·119
1·080	1·083	1·086	1·089	1·092	1·095	1·098	1·101	1·104	1·107	1·110	1·113
1·074	1·077	1·080	1·083	1·086	1·089	1·092	1·095	1·097	1·100	1·103	1·106
1·068	1·070	1·073	1·076	1·079	1·082	1·085	1·088	1·091	1094	1·097	1·100

stopni termometru należy odpowiednie ilości interpolować.

9) rurki gumowej długości 20 cm. i 6 kawałków rurki gumowej długości 2 cm., o grubych ściankach bez szwów;

10) łódeczki porcelanowej lub miedzianej;

11) ściskacza śrubowego;

12) dwu płyt azbestowych.

Rurę szklanną, której oba końce powinny być obtopione, naprzód wymywa się starannie wodą i suszy, następnie wsuwa

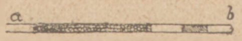


Fig. 39.

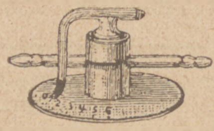


Fig. 40.

się krótki (1—2 cm długi) zwój siatki drucianej do głębokości 5 cm i wsypuje gruboziarnisty tlenek miedziowy. Warstwa ta powinna wynosić około 45 cm, jeżeli palniki pieca ogrzać mogą

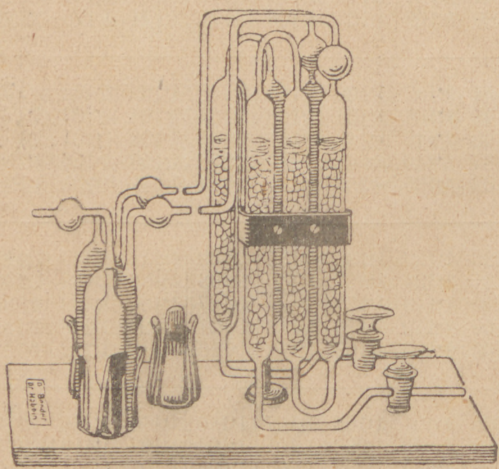


Fig. 41.

długość 75 cm. Teraz wsuwamy znów krótki zwój siatki drucianej, aby utrzymać w pozycji warstwę tlenku miedziowego, a następnie dłuższy zwój tak daleko, aby w rurze pozostało około 5 cm. od końca wolnych. Rurę w ten sposób wypełnioną uwidacznia fig. 39.

Wkładamy ją do pieca, zatykamy oba końce korkami gumowemi, przez otwór korka *a* wsuwamy prostą rurkę wypełnioną chlorkiem wapniowym, a przez otwór korka *b* rurkę szklanną, którą łączymy zapomocą rurki gumowej z regulato-

rem prądu (fig. 40), który z z kolei stoi w związku z aparatem suszącym (fig. 41), składającym się z szeregu rurek, częściowo wypełnionych chlorkiem wapniowym, częściowo wapnem sodowem. Dodana do niego płóczka zawiera stężony ług potasowy. Aparat ten komunikuje się ze zbiornikiem na powietrze lub tlen. Zwykle używa się aparatu suszącego z dwoma szeregami rurek suszących i wchłaniających bezwodnik węglowy, z których jeden stoi w związku z gazometrem powietrznym, a drugi z gazometrem tlenowym. Gdy całość w ten sposób złożono, zapalamy wszystkie palniki pieca i dość silnie przepalamy rurę, jednocześnie przepuszczając przez nią powolny prąd powietrza.

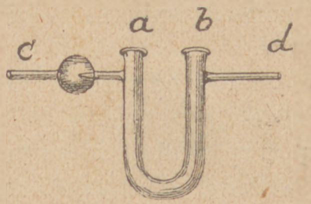


Fig. 42.

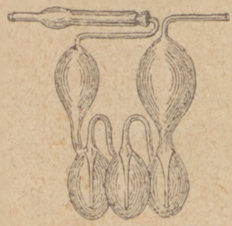


Fig. 43.

Jednocześnie przygotowujemy aparaty absorbcyjne. Rurkę zgiętą w kształcie litery U wypełniamy dobrze odsianym, a zatem wolnym od proszku sypkiego, chlorkiem wapniowym, nasyconym uprzednio bezwodnikiem węglowym, w celu przemienienia ewent. obecnego tlenku wapniowego w węglan. Praktyczniej jest wykonać nasycenie chlorku wapniowego bezwodnikiem węglowym w samej rurce absorbcyjnej. W tym celu łączy się rurkę *a* zapomocą rurki gutaperkowej z płóczką wypełnioną kwasem siarkowym stężonym, która z drugiej strony stoi w związku z aparatem Kippa, wywiązującym bezwodnik węglowy. Przez rurkę absorbcyjną puszcza się następnie w ciągu pół godziny powolny prąd bezwodnika węglowego, poczem zamyka się rurkę *d* krótką rurkę gumową, zatkaną pręcikiem szklannym. Po 12 godzinach można uważać nasycenie $CaCl_2$ za zapewnione; teraz usuwamy nagromadzony w rurce nadmiar CO_2 prądem suchego powietrza, poczem rurka absorbcyjna jest gotowa do użytku. Rysunek aparatu fig. 42 o tyle jest wadliwy, że podaje zbyt krótkie rurki *a* i *b*. Ponieważ rurki te mają być

po wypełnieniu aparatu chlorkiem wapniowym zatapiane, winny posiadać około 4—5 cm^3 długości. Po nasypaniu chlorku zatykamy oba końce watą szklanną i zatapiamy na dmuchawce oba końce (*a* i *b*) rurki (fig. 42). Wreszcie na boczne rurki *c* i *d* wsuwamy kawałki rurki gumowej, które z kolei zatykamy pręcikami szklannemi. Rurka ta służy do absorbcji pary wodnej, wytworzonej przy spaleniu ciała organicznego.

Aparatów do absorbcji bezwodnika węglowego podano cały szereg. Najpraktyczniejszy jest zwykły aparat Geisslera (fig. 43), którego trzy dolne kulki wypełnia się w $^3/_4$ częściach roztworem stężonym ługu potasowego (2 części KOH i 3 części wody); rurkę boczną napełnia się w połowie chlorkiem wapnia w połowie kawałkami wodzianu potasu (ten ostatni od strony aparatu).

Szczególną uwagę poświęcić należy odważeniu substancji badanej. Przystępuje się do tej operacji zazwyczaj po zgaszeszeniu palników pod tą częścią rury, której nie wypełniono tlenkiem miedziowym; podczas ważenia substancji i aparatów absorbcyjnych ostudzenie postąpi zwykle tak daleko, że można potem bezzwłocznie przystąpić do analizy.

Substancję odważa się w łódeczkach porcelanowych, platynowych lub miedzianych. Najpraktyczniejsze są te ostatnie. Przepala się je silnie w płomieniu palnika Bunsena, otrząsa następnie z kawałków tlenku miedziowego, które wytwarzają się podczas przepalania, i studzi przez dłuższy czas w eksykatorze. Następnie waży się łódeczkę, dodaje 0·15—0·3 gr. badanej substancji i waży ponownie dokładnie. Otrzymujemy w ten sposób dokładną wagę wziętej do analizy próby. Bardzo dużo ciał organicznych, zwłaszcza też fizjologicznie ważnych, spala się trudno; dlatego z wielką korzyścią dodaje się do substancji w łódeczce tlenku miedziowego sproszkowanego, dobrze przepalonego i uprzednio w eksykatorze ostudzonego; w łódeczce można jeszcze substancję wymieszać z dodanym tlenkiem miedziowym zapomocą wyżarzonego drucika miedzianego, który następnie pozostawia się w łódeczce. Następnie ważymy rurkę z chlorkiem wapniowym i aparat Geisslera z ługiem potasowym, po usunięciu w każdym przypadku zatyczek gumowych. Początkujący zwykle zapominają wytrzeć aparat w pokoju wagowym na około 15 minut przed zważeniem, odpowiednią miękką

najlepiej jedwabną ściereczką. Zabieg ten jest konieczny, aby spowodować wilgotność powierzchni aparatu odpowiadającą stanowi wilgotności pokoju. Wycieranie aparatu tuż przed ważeniem powodować może znaczne błędy. Po wykonaniu ważenia zatyczki wsuwa się ponownie. Teraz można przystąpić do właściwej analizy. Przedewszystkiem usuwamy prostą rurkę z chlorkiem wapniowym, a na jej miejsce dajemy zważoną rurkę U, którą łączymy zapomocą krótkiego kawałka rurki gumowej z aparatem Geisslera. Należy baczyć na to, aby przy łączeniu obu aparatów absorbcyjnych szkło dotykało bezpośrednio szkła. Następnie usuwamy w drugim końcu korek gumowy, wyciągamy zwój miedziany, który tymczasowo wkładamy do eksykatora, a do rury wsuwamy łódeczkę z substancją, potem co tylko wyjęty zwój miedziany i znów zamykamy korkiem. Kurek od prądu powietrznego tymczasem wciąż pozostaje otwartym, dzięki czemu z chwilą wetknięcia korka gumowego do rury zauważymy pęcherzyki gazowe, przechodzące przez roztwór ługu w aparacie Geisslera. Oba korki rury do spaleń chronimy od zbytniego ogrzania tarczami z papy azbestowej. Pod długim zwojem miedzianym zapalamy jeden płomień, który stopniowo powiększamy tak, aby miedź rozgrzewała się do ciemnej czerwoności, co łatwo się uzyskuje, przykrywając tę część rury kaflą. Następnie zapalamy jeszcze dalsze płomienie i stopniowo zbliżamy się w ten sposób płomieniami do łódeczki. Bacznie przytem uważać należy, aby tempo gazów przenikających aparat Geisslera było powolne (najwyżej dwa pęcherzyki na sekundę). Sposób ogrzewania zależeć będzie od natury ciała; niektóre spalają się łatwo, wówczas ogrzewanie łódeczki na początku analizy powinno być łagodne; ogrzewanie w takich razach bezpośrednio płomieniami może być szkodliwe, a podwyższanie temperatury uzyskuje się nakrywając kaflami, które koncentrują ciepło promieniujące. Inne ciała spalają się nawet już od samego początku trudno i te wymagają ogrzewania energiczniejszego. Ogólnych zatem reguł postępowania w tym względzie dać nie można, pamiętać tylko trzeba o tem, że dodatni wynik analizy zależy w pierwszym stopniu od powolności spalenia. Podobnie nie można z góry przewidzieć, czy do spalenia od samego początku należy zastosować prąd tlenu, czy też wystarczy powietrze. Niektóre substancje spalałyby się w tlenie

zbyt gwałtownie. Z reguły jednak należy po spaleniu się głównej masy badanego ciała — które zazwyczaj ulegnie na skutek ogrzewania rozkładowi, często z wydzieleniem węgla, który spali się całkowicie tylko przy silniejszem ogrzewaniu w atmosferze tlenu — stosować prąd tego ostatniego. Przepuszczanie tlenu można zakończyć i zastąpić przepuszczaniem powietrza, gdy trzaska żarząca się, zbliżona do wylotu rurki z chlorkiem wapniowym, ulegnie zapaleniu. Przepuszczanie późniejsze powietrza ma na celu usunięcie z aparatów tlenu, którego obecność powiększyłaby wagę ich, a tem samem wpływała niekorzystnie na wynik analizy. Baczyć też należy na to, aby przy końcu rury nie pozostały krople skondensowanej pary wodnej; usunąć je można, ogrzewając w tem miejscu rurę palnikiem albo też rozgrzaną kaflą. Wreszcie odejmuje się aparaty absorbcyjne, zamyka rurki zatyczkami gumowemi, obciera, wstawia na pół godziny do pokoju wagowego i waży. Przyrost wagi poszczególnych aparatów absorbcyjnych daje wagę utworzonej wody i bezwodnika węglowego. Zawartość procentową węgla i wodoru oblicza się według następujących wzorów:

$$\%\, C = \frac{\text{waga } CO_2 \times 300}{\text{waga substancji} \times 11}$$

$$\%\, H = \frac{\text{waga } H_2O \times 202}{\text{waga substancji} \times 18{\cdot}02}.$$

Zamiast tlenku miedziowego można stosować do wypełnienia rury do spaleń kawałki stopionego chromianu ołowiawego. Metoda ta ma tę wyższość nad poprzednią, że chromian ołowiawy nie jest hygroskopijny i nie wymaga przeto silnego przepalania w rurze, którego należy się wogóle wystrzegać, gdyż w zbyt wysokich temperaturach szkło rury zareaguje z chromianem, wytwarzając łatwo topliwe ciało, którego utworzenie się może być źródłem powstania otworów w szkle, a tem samem powodem nieudania się analizy.

Oznaczenie węgla i wodoru w ciałach zawierających azot.

Związków zawierających azot nie można analizować powyższą metodą, albowiem część azotu przeobraża się w tlenki

azotu, które zaabsorbują się wraz z bezwodnikiem węglowym w wodzianie potasowym. Następująca modyfikacja metody Liebiega trudności te jednak usuwa. Przygotowuje się zwój drutu miedzianego i redukuje się go alkoholem metylowym, jak opisano na str. 123. W celu usunięcia ze zwoju przylegających ciał organicznych lotnych umieszcza się go w rurce szklannej odpowiedniej długości i przepuszcza bezwodnik węglowy. Skoro ten ostatni wycieśni z rurki powietrze, ogrzewa się w ciągu kilku minut silnym palnikiem Bunsena, a następnie ochładza, nie przerywając prądu bezwodnika. Następnie wkłada się zwój na czas dłuższy do eksykatora próżniowego, zaopatrzonego w kawałki wodzianu potasu. W ten sposób przygotowany zwój wsuwa się następnie do rury do spaleń, która, aby go mogła pomieścić, wypełnioną być musi mniejszą ilością tlenku miedziowego niż zwykle; zwój redukcyjny umieszcza się oczywiście w tym końcu rury, do którego przyczepia się aparaty absorbcyjne. Dalszy przebieg spalenia jest taki sam, jak poprzednio opisano, tylko w celu utrzymania zwoju miedzianego możliwie długo w stanie nieutlenionym, spala się naprzód przy zamkniętym kurku regulującym dopływ powietrza do tlenu. Oprócz tego należy badaną substancję mieszać z możliwie dużą ilością sproszkowanego, przepalonego tlenku miedziowego, stosując długą (około 8—9 cm) łódeczkę miedzianą.

Oznaczenie węgla i wodoru w ciałach zawierających chlorowce i siarkę.

Połączenia zawierające obok węgla, wodoru i tlenu, siarkę lub chlorowce, spala się w zwykły sposób, stosując rury wypełnione chromianem ołowiawym. Siarka przemieniająca się przy spaleniu w bezwodnik siarkawy, daje w obecności tlenu nielotny siarczan ołowiawy, chlorowce zaś dają chlorowcowe połączenia ołowiu, które również nie są lotne, lecz stosunkowo łatwo topliwe; dlatego temperatura ogrzewania części rury wypełnionej chromianem ołowiawym nie powinna być zbyt wysoka. W łódeczce miesza się badane substancje z przepalonym sproszkowanym chromianem ołowiawym.

Jeżeli związek badany zawiera oprócz węgla i wodoru, chlorowców lub siarki, jeszcze i azot, wówczas spala się jak

wyżej chromianem ołowiawym, a tlenki azotu redukuje zwojem drutu miedzianego.

Analizowanie ciał płynnych.

Mało lotne ciała płynne odważa się wprost w łódeczkach. Łatwo zaś lotne płyny w kuleczkach szklannych, zaopatrzonych w dłuższe rurki kapilarne. Po zważeniu umieszcza się napełnione kuleczki w łódeczkach po uprzedniem odłamaniu zatopionej kapilary i następnie spala stopniowo jak zwykle.

Obliczenie t. zw. wzoru atomowego.

Wyniki analizy elementarnej służą do obliczenia wzoru atomowego. Wartości procentowe węgla, wodoru i tlenu ciała nie zawierającego obok tych pierwiastków żadnego innego pierwiastka, dzieli się naprzód przez masy atomowe poszczególnych pierwiastków. Analiza n. p. datyscetyny dała następujące wyniki:

$$62{\cdot}79\%\ C$$
$$3{\cdot}57\%\ H$$
$$\text{a zatem } 33{\cdot}64\%\ O$$
$$100{\cdot}00$$

$$62{\cdot}79 : 12 = 5{\cdot}23$$
$$3{\cdot}57 : 1 = 3{\cdot}57$$
$$33{\cdot}64 : 16 = 2{\cdot}10$$

Otrzymane liczby dzielimy następnie przez najmniejszą z nich, t. j. 2·10, mamy zatem:

$$62{\cdot}79 : 2{\cdot}10 = 2{\cdot}490$$
$$3{\cdot}57 : 2{\cdot}10 = 1{\cdot}700$$
$$2{\cdot}10 : 2{\cdot}10 = 1{\cdot}000$$

Uzyskany szereg wartości mnożymy przez taki najmniejszy spółczynnik, który da o ile możności wszystkie wyrazy w liczbach całych, lub bardzo mało się od nich różniących. W danym przypadku spółczynnikiem takim jest liczba 6, otrzymamy:

$$2{\cdot}49 \times 6 = 14{\cdot}94$$
$$1{\cdot}70 \times 6 = 10{\cdot}20$$
$$1{\cdot}00 \times 6 = 6{\cdot}00$$

Wzór zatem atomowy datyscetyny jest $C_{15}H_{10}O_6$. Stosunek ten atomowy może jednak nie odpowiadać jeszcze o tyle rzeczywistości, że przedstawia jedynie możliwe minimum masy cząsteczkowej badanego ciała. Wzór $(C_{15}H_{10}O_6)_x$ natomiast zastrzeżeniu takiemu zadość czyni. Dalszym etapem w poznaniu badanego ciała będzie poznanie dokładne owego spółczynnika *x*, lub wogóle prawdziwej masy cząsteczkowej,

IV. Metody oznaczania masy cząsteczkowej.

Znamy kilka metod oznaczania mas cząsteczkowych. Jedna opiera się na wyznaczeniu gęstości pary badanego ciała. Metoda ta w chemji fizjologicznej nie ma większego znaczenia, ponieważ substancje przez nią badane zazwyczaj nie ulegają przemianie w parę bez rozkładu. Dobre wyniki dają natomiast metoda ebuljoskopowa i krioskopowa. Tę ostatnią poznaliśmy już w rozdziale o ciśnieniu osmotycznem (str. 32). Tutaj omówimy metodę ebuljoskopową, która oczywiście tylko wówczas da wyniki nienaganne, jeżeli badane ciało nie jest zanadto wrażliwe na temperatury wyższe, t. j. wytrzyma bez rozkładu temperaturę nieco wyższą, niż temperatura wrzenia płynu, w którym go rozpuszczono.

Obliczenie masy cząsteczkowej odbywa się według wzoru:

$$M = k \frac{S}{\Delta L},$$

gdzie Δ oznacza podniesienie punktu wrzenia rozpuszczalnika S ilość badanej substancji, L ilość rozpuszczalnika, a M wreszcie poszukiwaną masę cząsteczkową. Spółczynnik k zależy od natury rozpuszczalnika; poniżej podana tabelka obejmuje wartość k dla częściej używanych rozpuszczalników:

Eter etylowy . . .	2110
Benzen	2670
Chloroform	3660
Siarczek węglowy .	2370
Kwas octowy . . .	2530

Alkohol etylowy . .	1150
Aceton	1670
Bromek etylenowy .	6320
Anilina	3220
Fenol	3040

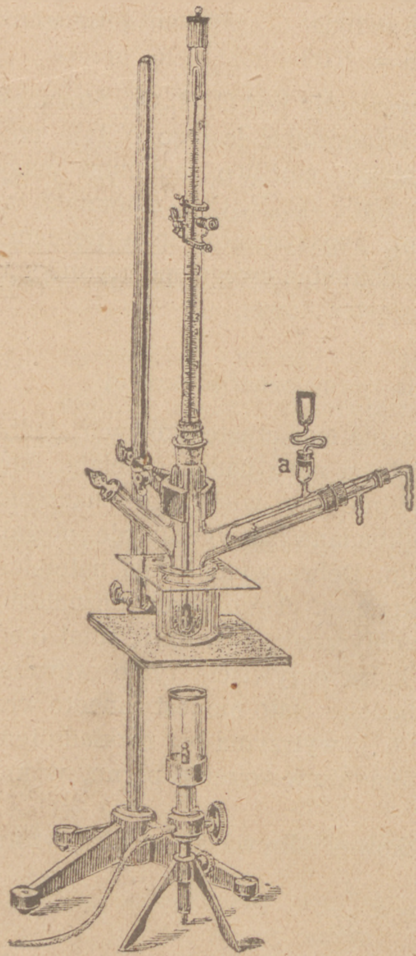


Fig. 44.

Eksperymentalne oznaczenie wartości Δ odbywa się zazwyczaj w aparatach Beckmanna. Autor ten podał kilka konstrukcyj, jednę z najnowszych przedstawia fig. 44. Główną część składową aparatu tworzy naczynie szklanne, zaopatrzone w trzy szyjki; w środkowej umieszcza się termometr ze zmiennym punktem zerowym, w drugiej chłodnicę, a przez trzecią wprowadza się odważone porcje badanej substancji, której, o ile jest ciałem stałem, używa się najlepiej w kształcie pastylek, przygotowanych zapomocą zwykłych pras pastylkowych. W celu ułatwienia wrzenia równomiernego napełnia się dolną część naczynia małemi czworościanami platynowemi. Można też używać naczyń z wtopionym w dno kawałkiem grubego drutu platynowego.

Eksperyment rozpoczyna się odważeniem naczynka napełnionego czworościanami z dokładnością $\pm$ 0·01 gr. Następnie nalewa się pewną ilość rozpuszczalnika i oznącza jego wagę. Potem wkłada się termometr i chłodnicę, otacza dolną część naczynia pancerzykiem z tektury azbestowej i ogrzewa małym płomieniem. Ogrzewanie reguluje się tak, aby w ciągu 10 sekund spływała z dolnego końca chłodnicy jedna kropla. Płyn

utrzymuje się we wrzeniu około 40 minut, poczem zazwyczaj osiąga się temperaturę stałą. Przed odczytaniem termometru należy uderzyć go z lekka z boku palcem w celu przezwyciężenia bezwładności nitki rtęciowej. Teraz wprowadzamy badaną substancję. Temperatura przytem naprzód spada, po chwili zaczyna się podnosić i staje się stałą po upływie 5—10 min. Odczytujemy ponownie temperaturę, a różnica obu odczytań daje nam Δ.



Fig. 45.

W ebuljoskopach używa się z korzyścią termometrów Beckmanna ze zmiennym punktem zerowym (fig. 45). Wskazują one 0·01°C. W części górnej termometru znajduje się zbiornik który magazynuje rtęć w tych przypadkach, gdy termometr służy do oznaczania Δ przy użyciu wysoko wrzących płynów. Nastawienie termometru wykonywa się jak następuje: zbiornik rtęciowy dolny umieszcza się w płynie wrzącym nieco wyżej aniżeli rozpuszczalnik, z pomocą którego ma być oznaczona M. Rtęć wypełni całą kapilarę i część górnego zbiornika, wówczas szybko wyjmuje się termometr i uderza pionowo o miękką podkładkę w celu oderwania nitki rtęciowej od kropli rtęciowej w zbiorniku górnym. Po umieszczeniu następnie termometru we wrzącym rozpuszczalniku przekonywujemy się czy rtęć pozostała w dolnym zbiorniku wystarcza, aby wywypełnić kapilarę w tym stopniu, aby umożliwić odczytanie stanu jej na skali. Odczytywanie odbywa się z pomocą lupy przyczepionej do trzonu termometru zapomocą klamry sprężynowej (fig. 46). Odczytuje się z dokładnością $\pm$ 0·002°.

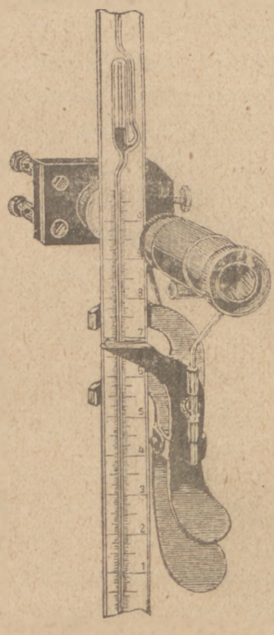


Fig. 46.

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA.

ROZDZIAŁ I.

Chemiczne badanie moczu.

Mocz zawiera produkty przemiany materji organizmu. Składniki te należą zarówno do grupy ciał nieorganicznych, jak organicznych. Człowiek normalny wydziela w ciągu doby około 60 gr. ciał stałych, w tem 25 gr. nieorganicznych, a 35 gr. organicznych. Do najważniejszych przedstawicieli pierwszej grupy należą: chlorek sodowy (około 15·0 gr.), kwas fosforowy (w postaci fosforanów) (2·5 gr.), kwas siarkowy (siarczany) (2·5 gr.), tlenek potasowy (w postaci soli potasowych) (3·3 gr.), amonjak (0·7 gr.), wapno (0·3 gr.), tlenek magnezu (0·5 gr.). Oprócz tego zawiera w małych ilościach mocz fluorki, kwas krzemowy, azotany, azotyny, wodę utlenioną i żelazo (ślady). Do najważniejszych organicznych składników moczu zaliczamy: mocznik (około 30 gr.), kwas moczowy (0·7 gr.), kreatynina (1·5 gr.), kwas hipurowy (0·7 gr.). Oprócz tego wykryto następujące organiczne składniki: aceton (ślady), alantoinę, kwas karbaminowy, kwas chondroitynosiarkowy, cystynę, dwumetyloguanidynę, enzymy, kwasy tłuszczowe, d-glikozę (ślady), sprzężone kwasy glikoronowe, kwas gliceryno-fosforowy, glikokol, ginezynę, barwniki moczowe, mukoid moczu, histydynę, hydro-parakumarowy kwas, kwas indolooctowy, metylopirydynę, metyloguanidynę, cukier mleczny (w moczu ciężarnych), minginę, nowainę, kwas nukleinowy, szczawiowy, oksalurowy, p-hydroksyfenilo-octowy, kwasy hydroksy-, antoksy- i aloksyproteinowy, fenaceturowy, zasady purynowe, reduktonowainę, kwas rodanowy, sprzężone kwasy

siarkowe, kwas taurokarbaminowy, trójmetyloamin, kwas uroferynowy, witjatynę. Mocze zaś patologiczne mogą oprócz tego zawierać: aceton, kwas acetylo-octowy, albumozy, kwasy aminokarbonowe, arabinozę, barwniki krwi, cholesterynę, kwas cholowy, dwuaminy (putrescynę, kadawerynę), ciała białkowe, tłuszcze, barwniki żółciowe, d-glikozę, kwasy gliko- i taurocholowy, hematynę, porfirynę, heptozę, kwas homogentyzynowy, lecytynę, melaniny, kwas β-hydroksymasłowy, peptydy, peptony, ptomainy, tyrozynę i cukier lewoskrętny, fruktozę.

Z pośród gazów rozpuszczonych w świeżym moczu występują azot, tlen (ślady) i bezwodnik węglowy.

I. Oznaczenie sumy stałych składników moczu

nie ma większego znaczenia w zwykłych rozbiorach moczu. Metoda najprostsza, polegająca na odparowaniu określonej ilości

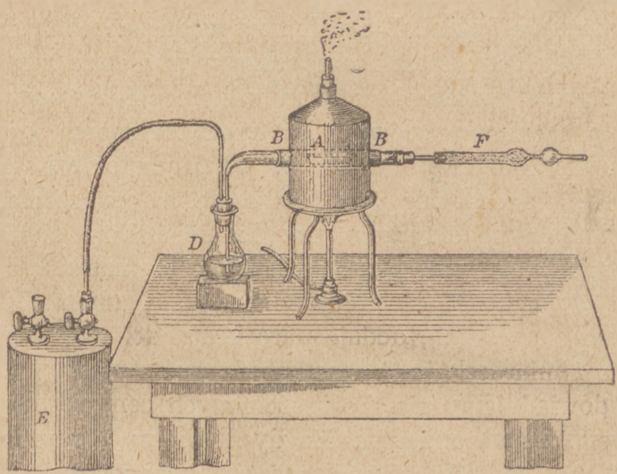


Fig. 47.

moczu i zważeniu suchej pozostałości nie daje dokładnych wyników, ponieważ przy odparowaniu mocz ulega częściowo rozkładowi, tracąc amonjak. Ścisłe zatem wyniki otrzymuje się jedynie uwzględniając tę stratę. N e u b a u e r proponuje skutkiem tego oznaczenie owego amonjaku, wydobywającego się przy odparowaniu moczu, przeliczenie go na mocznik i dodanie uzy-

skanej wartości do suchej pozostałości. Eksperyment można wykonać w aparacie podanym przez Hupperta[1]), uwidocznionym na fig. 47.

A jest kąpiel wodna wysokości 12 cm i szerokości 11 cm, przez którą przechodzi rurka blaszana o średnicy 3 cm. W tę rurkę wchodzi rurka szklanna *BB*, zawierająca łódeczkę porcelanową, długości 7—8 cm a szerokości 1·4 cm. Rurka *BB* jest połączoną z rurką *F* wypełnioną chlorkiem wapnia, drugi zaś jej koniec wyciągnięty jest w rurkę wąską, która łączy się za pośrednictwem korka z dwoma otworami z kolbką *D*, do której daje się mianowany kwas siarkowy. Kolbka *D* połączona jest z wodną pompką ssącą lub też aspiratorem. Oznaczenie wykonywa się w sposób następujący: do kolbki *D* daje się 10 cm^3 $^1/_{15}$ *n.* kwasu siarkowego. Łódeczkę porcelanową wypełnia się w $^2/_3$ perełkami szklannemi lub kawałkami szkła, suszy do stałej wagi w 100^0; następnie wlewa się z biuretki 2 cm^3 badanego moczn i wsuwa łódeczkę do rurki *BB*. Wreszcie ogrzewa się kąpiel. Z chwilą gdy woda zacznie wrzeć puszcza się w ruch aspirator i przepuszcza powietrze z taką prędkością, aby w kwasie siarkowym w kolbce *D* co sekunda ukazywał się pęcherz powietrza. Po trzechgodzinnem ogrzewaniu wyciąga się łódeczkę, umieszcza w eksykatorze i waży po 2 godzinach. Jednocześnie przystępuje się do oznaczenia wydzielonego amonjaku, przyczem uwzględnić należy sublimat węglanu amonowego, który zazwyczaj daje się zauważyć w rurce *BB*. Po wyjęciu tej ostatniej spłókuje się sublimat do kolbki z kwasem siarczanym, dodaje parę kropli roztworu oranżu metylowego i miareczkuje $^1/_{15}$ *n.* wodzianem sodowym. W ten sposób dowiadujemy się, ile sześciennych centymetrów kwasu siarkowego zużył amonjak. Każdy kubiczny centymetr odpowiada 2 mg mocznika. Ilość mocznika uzyskaną dodajemy do uprzednio wagowo oznaczonej suchej pozostałości i otrzymujemy w ten sposób ostateczny rezultat.

Metoda Salkowskiego. Według tego autora mocz nie ulega żadnej zmianie przy odparowaniu w temperaturze zwyczajnej w próżni; postępuje on tak, iż 5 cm^3 moczu umieszcza

[1]) Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 10. Aufl. 1898. str. 701.

w uprzednio zważonej szklannej miseczce i odparowywa w eksykatorze próżniowym nad bezwodnikiem fosforowym. Po 24 godzinach waży się pozostałość i ponawia ważenie po 24 godzinach.

Oznaczenie suchej pozostałości przybliżenie na mocy ciężaru właściwego moczu. Według Haesera otrzymuje się suchą pozostałość moczu, mnożąc ostatnie obie liczby ciężaru właściwego przez spółczynnik 2·237. N. p. ciężar właściwy pewnego moczu wynosił 1·018; mnożąc 18 przez 2·237, otrzymujemy 40·26 gr. jako wyraz ilości stałych składników w 1 litrze moczu, a w produkcji dziennej 1500 cm^3 — 64·4 gr. Wyniki mają według Haesera wahać się w granicach $\pm 3\%$ rzeczywistości.

II. Ciężar właściwy moczu.

W normalnych warunkach ciężar właściwy moczu wynosi zazwyczaj 1·017 do 1·020.

W praktyce wyraża się ciężar właściwy zazwyczaj w liczbach całych (n. p. 1017—1020), biorąc za jednostkę nie ciężar 1 gr. wody, lecz 1000.

Ciężar właściwy moczu zależy oczywiście od ilości składników stałych w nim zawartych, jest on zatem ich miarą (por. wyżej). Ilość produkowanego moczu w warunkach normalnych bywa rozmaita, ilość zaś wydzielanych części składowych moczu dość stała, dlatego i w normalnych warunkach ciężary właściwe moczów wahać się mogą w dość znacznych granicach. Mężczyzna produkuje przeciętnie 1500—2000 cm^3, kobieta 1200—1700. Przy spożyciu znacznych ilości płynów produkcja może wznieść się do 3000 cm^3; powiększenie ilości moczu zachodzi także przy zmniejszonej wydzielniczej działalności skóry w wilgotnem i zimnem powietrzu. Z drugiej strony produkcja moczu może ulec zmniejszeniu; jeżeli wydzielenie wody nastąpi przypadkowo na innej drodze, n. p. na skutek silnego pocenia się, przy gwałtownej pracy mięśni, rozwolnieniu lub wymiotach, może wówczas wynosić tylko około 500 cm^3 na dobę.

W patologicznych warunkach powiększenie ilości moczu (polyuria) ma miejsce w przypadkach *diabetes melitus, diabetes*

insipidus [1]), przy chronicznych zapaleniach nerek, przy resorbcji wysięków i przesięków, w przypadkach niektórych nerwowych stanów kurczowych (histerja, *urina spastica* i t. d.). Ciężar właściwy takich moczów jest naturalnie zwykle niski, może wynosić 1005 i mniej.

Zmniejszona produkcja moczu (oliguria) występuje przy gorączce w przypadku różnych chorób nerkowych, przy tworzeniu się wysięków i przesięków. Przy zatruciach kwasem szczawiowym, arsenem i sublimatem, a także w stanach uremicznych i eklamptycznych może nastąpić prawie całkowity zastój produkcji moczu. Ciężar właściwy takich moczów bywa wysoki.

Wzmożona produkcja moczu i niski ciężar właściwy nie zawsze jednak idą w parze. Małą produkcję i niski ciężar właściwy spotyka się w takich chorobach nerkowych, które skłaniają się do mocznicy. Charakterystyczną zaś dla cukrzycy jest duża produkcja moczu o wysokim ciężarze właściwym, na skutek dużej zawartości cukru gronowego.

Ciężar właściwy oznaczamy zapomocą areometrów, piknometrów i wag hydrostatycznych.

A r e o m e t r y służące do oznaczania ciężaru właściwego moczu nazywają urometrami. Długość ich wynosi zaledwie 15 do 20 cm, skala 8—10 cm, a podziałka dochodzi od 1000 do 1400 lub 1600. Dokładniejsze są urometry z większemi podziałkami, wskazujące tylko od 1000 do 1200 i od 1200 do 1400.

W celu oznaczenia ciężaru właściwego wlewa się badany mocz do suchego, lub tymże moczem wypłókanego cylindra i zanurza urometr, bacząc na to, aby nie dotykał się ścianek cylindra i aby nie wytwarzały się pęcherze powietrza. Gdy urometr znajdzie się w równowadze, odczytujemy stan, uwzględniając zawsze dolny menisk. Przy dokładniejszych oznaczeniach należy uwzględniać temperaturę. Urometry kalibrowane są zazwyczaj w temp. 15°, w tej też temperaturze należy wykonywać późniejsze pomiary. Zamiast doprowadzania temperatury moczu do wymaganej przez urometr ilości stopni C e l s i u-

---

[1]) W tym przypadku ilość moczu produkowanego na dobę może dochodzić do 30 l.

sza, można oznaczać ciężar właściwy w temp. dowolnej, a następnie wprowadzać odpowiednią korekcję, dodając dla każdych 3° ponad temp. normalną do odczytanego ciężaru właściwego 0·001, i odejmując tę wartość w przypadku temperatur niższych. Jeżeli n. p. w temp. 21° urometr kalibrowany w temp. 15° wskazuje ciężar właściwy 1018, to skorygowany ciężar właściwy jest: $1018 + (1 \times 2) = 1020$.

Każdy nowo sprowadzony urometr należy poddać kontroli. Przedewszystkiem należy się przekonać, czy skala jego zgadza się ze stanem urometru w destylowanej wodzie, o temp. podanej na urometrze. Urometry wyposażone w termometry należy porównywać z termometrem normalnym dla kontroli wskazań termometru urometru.

P i k n o m e t r y służą do bardzo dokładnych oznaczeń ciężarów właściwych. Piknometrów znamy cały szereg różnych postaci. Najdokładniejszy i najpraktyczniejszy w użyciu jest następujący [1]:

Naczynko *A* ma pojemność około 40 cm³. Do środkowego otworu dopasowany jest dokładnie termometr wskazujący $^1/_{10}$°C. Boczne ramię piknometru *C* ma światło dość szerokiej kapilary. Zatyczka *d* nakłada się szczelnie na górną część ramienia *C*; zatyczka *d* ma wylot kapilarny. Oznaczenie ciężaru właściwego poprzedza się oznaczeniem pojemności piknometru. W tym celu usuwa się termometr i zatyczkę *d*, a piknometr wypełnia wodą o temp. o kilka stopni niższej niż ta, w której pragniemy ciężary właściwe oznaczać (zazwyczaj w 15° C), ustawia go na podkładce z grubej bibuły i wsuwa termometr w ten sposób, aby w naczynku *A* nie pozostały pęcherzyki powietrza. Nadmiar wody wypłynie przez kapilarę *C*. Obserwujemy teraz termometr piknometru i starannie usuwamy wodę przylegającą do zewnętrznych jego części, jak również stopniowo wypływającą z kapilary *C*, najlepiej kawałkami bibuły do sączenia. Z chwilą gdy termometr wskaże temp. pożądaną, zakła-

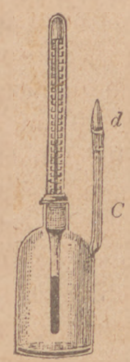


Fig. 48.

[1]) Por. L u n g e i M a r c h l e w s k i: Oznaczenie ciężaru właściwego kwasu solnego. Z. f. angew. Chemie 1891. Zeszyt 5.

damy zatyczkę *d* i ważymy całość. Otwór kapilary w zatyczce *d* jest koniecznie potrzebny, aby uniemożliwić wypchnięcie termometru przez rozszerzający się płyn w piknometrze pod wpływem ewent. wyższej temp. powietrza w pokoju wagowym. Znając wagę próżnego piknometru, otrzymamy w ten sposób wagę (masę) wody wypełniającej go. W ten sam sposób postępujemy z moczem, a wartość teraz otrzymana, podzielona przez poprzednią, da nam ciężar właściwy moczu.

Wagi hydrostatyczne także mogą służyć do oznaczenia ciężaru właściwego moczu: Polegają one na zasadzie Archimedesa, według której ciało zanurzone w wodzie lub jakimkolwiek płynie traci tyle na wadze, ile waży płyn przez ciało wyparty. Najczęściej jest używana waga hydrostatyczna Mohr-Westphala (fig. 46).

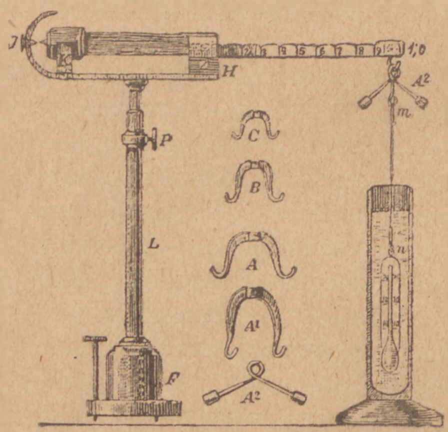


Fig. 49.

Do postumentu *L* przymocowana jest w miejscu *H* dźwignia o nierównych ramionach. Część zewnętrzna (prawa) dźwigni podzielona jest na 10 równych części. Do samego końca przymocowany jest zapomocą cienkiego drutu platynowego pływak, który może być zanurzony w płynie znajdującym się w podstawionym cylindrze. Do wagi należy kilka ciężarków, dających się nakładać na prawą część dźwigni. Największy z nich waży dokładnie tyle, ile waży w temp. 15⁰ objętość wody wypartej

przez pływak, i dlatego gdy ciężarek ten uwiesimy na haku, do którego umocowany jest drucik platynowy, trzymający pływak, dźwignia znajdzie się w równowadze, a wskaźnik jej zetknie się z igłą *I*. Ponieważ mocz ma wyższy ciężar właściwy niż woda, więc umieszczając w cylindrze mocz, będzie trzeba, oprócz największego ciężarka, umieścić w różnych miejscach dźwigni jeszcze inne ciężarki, ażeby uzyskać równowagę dźwigni. Ciężarki te są tak dobrane, że jeden z nich oznacza $\frac{1}{10}$, drugi $\frac{1}{100}$, trzeci $\frac{1}{1000}$, a czwarty, $\frac{1}{10000}$. Pozycje ich odczytuje się na skali dźwigni. Jeżeli n. p. dla uzyskania równowagi dźwigni należało ciężarki umieścić tak, że pierwszy spoczął na podziałce 2, drugi na czwartej, czwarty na drugiej (przyczepiony do poprzednio już w tem samem miejscu położonego), wtedy ciężar moczu wynosił 1·0242.

III. Konsystencja i zapach moczu.

Mocz ludzki przedstawia płyn ruchliwy, przy kłóceniu pieniący się. Piana rychło znów znika, z wyjątkiem w przypadku niektórych moczów patologicznych.

Zapach świeżego moczu jest aromatyczny. Starsze mocze mają zapach przykry, spowodowany obecnością amonjaku, rezultatu pewnego procesu fermentacyjnego, a także innych ciał bliżej niezbadanych. Zapach gnilny mocz posiada w razie, gdy zawiera rozkładające się białko, kałowy, gdy zawartość kiszek dostanie się do pęcherza. Niekiedy mocze zawierają siarkowodór, który nadaje im wówczas charakterystyczny odór przykry, aceton zaś w większych ilościach powoduje zapach przyjemny, owocowy. Również charakterystycznemi zapachami wyróżniają się mocze po spożyciu pewnych leków, n. p. po terpentynie zapachem fiołków, szafranu i balsamów peruwiańskiego lub kopaiwe aromatycznym, a mentolu zapachem miętowym. Szczególnie przykrym zapachem wyróżnia się mocz po spożyciu większych ilości szparagów; zapach w tym przypadku powoduje się według N e n c k i e g o obecnością metylomerkaptanu.

IV. Barwa, fluorescencja i przeźroczystość moczu.

Barwa moczu normalnego jest słomkowo- lnb bursztynowo żółta. Barwę tę powoduje szereg barwników, jak urochrom,

uroerytryna, urobilina, o których będzie mowa w specjalnych rozdziałach.

Natężenie zabarwienia jest zależne od koncentracji moczu; mocze o małym ciężarze właściwym są jasno-żółte, a nawet prawie bezbarwne, mocze stężone o wysokim ciężarze właściwym są ciemno-żółte lub czerwono-brunatne. Wyjątek stanowi mocz diabetyków *(diab. mellitus)*, który aczkolwiek posiada wysoki ciężar właściwy, jest zazwyczaj zabarwiony słabo.

Na barwę moczów patologicznych wpływać może obecność różnych anormalnych barwników, jak barwników żółciowych (mocz żółto-brunatny, piwno-brunatny, zielonkawo-czarny), barwników krwi (mocz czerwony lub brunatno-czerwony). Mocz zawierający hematoporfirynę jest w warstwach cienkich żółto-czerwony lub fioletowy, a w grubych winno-czerwony lub czarny. Również bardzo ciemne, prawie czarne są mocze zawierające melaninę. Barwa ta występuje przytem zazwyczaj dopiero po pewnym czasie, mianowicie gdy pierwotny melanogen przekształci się w melaninę. Większe ilości urobiliny nadają moczom zabarwienie czerwono-brunatne, a mocze alkaptonowe, zawierające kwas homogentyzynowy, pod wpływem powietrza stopniowo ciemnieją, zwłaszcza po dodaniu wodzianu sodowego. Analogiczne ściemnienie moczu daje się zauważyć w wypadku obecności większych ilości indykanu zwierzęcego; barwa wówczas, wskutek wytwarzania się indygotyny, ma odcień błękitnawy.

Nie bez wpływu na barwę moczu jest stosowanie pewnych leków wewnętrznie, lub nawet zewnętrznie.

Fenol, preparaty smołowe, hydrochinon, rezorcyna, pyrokatechina, naftalen, kreozot, salol mogą spowodować ciemne zabarwienie moczu. Kwas chryzofanowy znajdujący się w rheum, senesie powoduje zabarwienie złoto-żółte lub czerwonawo-żółte. Santonina powoduje zabarwienie szafranowo-żółte. Preparaty zawierające fenoloftalein, jak „Purgen", nadają alkalicznym moczom zabarwienie czerwone. Przy zatruciach sulfonalem mocze mogą zawierać hematoporfirynę i wówczas miewają zabarwienie czerwono-fioletowe. Antypiryna i antyfebryna powodują mocze żółto-czerwone lub krwisto-czerwone.

Fluorescencję, acz słabą, można zauważyć u większości moczów. Do badania zjawiska fluorescencji nadaje się aparat

Tswetta. Szczególnie dobrze do obserwacji tego zjawiska nadaje się światło lampy kwarcowo-rtęciowej Heraeusa, w którem nawet najsłabsze fluorescencje zdradzają się niewątpliwie.

Świeży mocz jest całkiem klarowny. Po dłuższem stanlu osiada się jednak zawsze słaby osad, który składa się głównie z mukoidu badanego przez Mörnera; towarzyszą mu zwykle morfotyczne elementy, jak białe ciałka krwi (leukocyty) i komórki nabłonkowe.

Osady anormalnych moczów mogą być bardzo złożone; badanie ich na drodze mikroskopowej i mikrochemicznej jest ważnym działem badań moczu, któremu poświęcamy oddzielny rozdział.

V. Odczyn moczu.

Mocz człowieka, a także zwierząt mięsożernych, badany lakmusem, wykazuje normalnie odczyn kwaśny. Spekulacje na temat, które ze składników moczu powodują tę kwasowość, są bezprzedmiotowe; z pewnością tylko stwierdzić można, że normalne świeże mocze zawierają wolne jony wodorowe. Odczyn zależy zresztą bardzo od rodzaju pożywienia, skutkiem czego zdarzają się mocze nietylko całkowicie obojętne, lecz nawet alkaliczne. Pożywienie białkowe potęguje odczyn kwaśny, a także spożywanie takich kwasów, które nie ulegają w ustroju spaleniu na kwas węglowy, jak kwasy mineralne i niektóre organiczne aromatyczne. Potrawy roślinne sprzyjają powstawaniu moczów alkalicznych, gdyż zawierają sole kwasów organicznych, utleniających się w ustroju na węglany alkaljów. Wreszcie nietylko gatunek pożywienia wpływa na odczyn moczu, lecz i inne czynniki. Poty n. p. zmniejszają kwasowość, gdyż przez wydzielenie potu ustrój traci kwasy. Wytężona praca mięśniowa przeciwnie zwiększa ją, gdyż potęguje przemianę białka w ustroju, czego następstwem jest, że produkcja kwasów się wzmaga. Stany patologiczne także nie są bez znaczenia. We wszystkich przypadkach chorobowych, którym towarzyszy wzmożona przemiana ciał białkowych, jak w gorączce, kwasowość moczu się wzmaga. W przypadkach nadkwasowości soku żołądkowego i hypersekrecji tego soku stale zauważa się zmniejszenie kwasowości moczu; mocze w tych przypadkach bywają albo amfo-

terowe, albo nawet alkaliczne. Alkaliczne mocze zauważono też w chorobach krwi, zwłaszcza anemjach i chorobach przewodów moczowych, gdy wydzieliny tych ostatnich (n. p. przy katarze pęcherza) mieszają się z moczem.

Oznaczenie kwasowości moczu, ściśle rzecz biorąc, udać się może jedynie zapomocą metod chemiczno-fizycznych, umożliwiających oznaczenie koncentracji jonów wodorowych. Pomimo to niejednokrotnie wykonywuje się miareczkowanie moczów, na mocy którego można oznaczyć nadmiar równoważników kwasowych w stosunkn do zasadowych. Rezultaty porównywalne otrzymuje się jedynie, stosując zawsze identyczne metody, zawsze te same wskaźniki (indykatory).

Miareczkowanie moczu.

Metoda Naegeli'ego. Według tej metody miareczkuje się mocz $^1/_{10}$ n. ługiem sodowym, posługując się fenoloftaleinem jako wskaźnikiem. 10 cm^3 moczu rozcieńcza się wodą, dodaje 1—4 kropil $1^0/_0$-wego alkoholowego roztworu fenoloftaleing i miareczkuje $^1/_{10}$ n. ługiem sodowym, aż do powstania czerwonego zabarwienia. Miareczkowanie to daje przybliżone pojęcie o ilości kwaśnych fosforanów obecnych w moczu. Kwasowość wyraża się najczęściej w ilościach gramów NaOH, odpowiadających użytym kubicznym centymetrom $^1/_{10}$ n. ługu. (1 l $\frac{n}{10}$ NaOH zawiera 4·0 gr. NaOH).

Drugą porcję moczu, również 10 cm^3, miareczkuje się $^1/_{10}$ n. kwasem solnym, posługując się czerwienią alizarynową jako wskaźnikiem. Koniec reakcji wskazuje przemiana zabarwienia czerwonego na żółte. Miareczkowanie to daje pojęcie o sumie drugorzędnych fosforanów i węglanów, a suma obu miareczkowań wyraża przybliżenie ogólną ilość równoważników kwasowych fosforanów i węglanów. Najczęściej jednak zadowalniamy się wyłącznie miareczkowaniem ługiem sodowym, w obecności fenolftaleinu.

W ostatnich czasach wchodzi w użycie t. zw. indykatorowa metoda oznaczania odczynu płynów fizjologicznych. Omawiamy ją obszernie w drugim tomie niniejszego podręcznika.

VI. Organiczne składniki moczu.

Można je podzielić na dwie grupy: zawierające azot i wolne od niego. Stosunek ogólnej ilości węgla do azotu w normalnych warunkach jest dość stały, zależy jednak od rodzaju pożywienia. U człowieka przy pokarmie węglowodanowym C:N wynosi 0·96, a przy pokarmie tłuszczowym 0·75. Podczas głodu stosunek ten wynosi u człowieka 0·82.

Organiczne składniki wolne od azotu.

A) Ciała szeregu alifatycznego.

Węglowodorów granicznych lub nienasyconych w moczu nie znaleziono. Podobnie też alkoholów granicznych $C_nH_{2n+1}OH$. Jedynie przy rozmyślnem wprowadzeniu ich do organizmu można niektóre spotkać w moczu, jak zwykły alkohol etylowy, ale tylko w małych ilościach, gdyż ulega on w ustroju szybko utlenieniu. Inne ulegają w zupełności przeobrażeniom, albo też łączą się z kwasem glikoronowym i w postaci sprzężonych związków zjawiają się w moczu. Małe ilości mogą też zjawiać się w postaci związków z kwasem siarkowym. Połączenia te naogół nie należą do trwałych, łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem enzymów, bakteryj lub kwasów, dzięki czemu alkohole mogą znaleźć się w moczu.

1. Wykrycie i oznaczenie ilościowe alkoholu etylowego w moczu.

W celu wykrycia alkoholu etylowego, jak wogóle lotnych alkoholów, poddaje się mocz naprzód destylacji. Otrzymany pierwszy przekrop można ewentualnie poddać ponownej destylacji w celu wytworzenia więcej skoncentrowanego płynu. Obok alkoholu destylat może zawierać lotne kwasy tłuszczowe i aromatyczne, także fenole, aceton i furfurol (jeżeli przed destylacją mocz gotowano z kwasami w celu rozłożenia związków sprzężonych; por. niżej). Fenole i kwasy można oddzielić od alkoholu, zadając płyn uzyskany przy drugiej destylacji ługiem sodowym, węglanem sodowym, ewent. także węglanem wapniowym i destylując ponownie. Aldehydy i ketony usuwa się, kłó-

cąc eterowy wyciąg destylatu wodnym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego. Zabiegi te mogą być korzystne jednak tylko w tych przypadkach, gdy badany płyn zawiera większe ilości alkoholu.

Destylat podejrzewany na obecność alkoholu poddaje się następującym próbom:

a) Reakcja jodoformowa Liebena. Do płynu daje się parę kawałków jodu lub roztworu jodu w jodku potasu i tyle wodorotlenku potasu, aby pierwotna barwa brunatna znikła. Następnie ogrzewa się zlekka. W razie obecności alkoholu wytwarza się jodoform według równania:

$$CH_3.CH_2.OH + 8J + 6KOH = 5H_2O + 5KI + HCOOK + CHI_3,$$

który daje się poznać po charakterystycznym zapachu. W razie obecności większych ilości alkoholu, względnie jodoformu, wytwarza się jasno żółty krystaliczny osad. Odczyn ten jest bardzo czuły, można zapomocą niego wykryć alkohol w rozcieńczeniu 1:2000, ale nie jest jednoznaczny, gdyż z pośród ciał lotnych także aceton, aldehyd octowy i alkohol izopropylowy dają jodoform w warunkach reakcji Liebena.

b) Utlenianie zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego i dwuchromianu potasowego przemienia alkohol etylowy w aldehyd octowy, który po przedestylowaniu może być utożsamiony zapomocą następujących prób:

α) zapomocą zapachu; *β)* odtlenienia amonjakalnego roztworu srebra (wydzielenie srebra metalicznego); *γ)* zaczerwienienia roztworu fuksyny w kwasie siarkawym; *δ)* reakcji Windischa, którą wykonywa się jak następuje: do płynu mającego zawierać aldehyd octowy, umieszczonego w białej miseczce porcelanowej, dodaje się kilka kropli świeżo przygotowanego roztworu 10%-wego czystego m-fenilendwuaminu. W miejscu zetknięcia się dwu płynów następuje zabarwienie czerwono-żółte. Reakcja ta będzie przekonywującą tylko wówczas, gdy zabarwienie wystąpi w ciągu 2—4 minut.

c) Reakcja Rimini'ego. Do roztworu aldehydowego dodaje się kilka kropli na zimno przygotowanego roztworu nitroprusydku sodowego, a następnie dwuetylaminu, następstwem czego będzie powstanie błękitnego zabarwienia.

d) Przy ogrzaniu z chlorkiem benzoilowym powstaje za-

pach estru etylowego kwasu benzoesowego. W razie zastosowania nadmiaru chlorku benzoilu należy go rozłożyć węglanem sodowym, poczem wystąpi wspomniany charakterystyczny zapach.

Ilościowe oznaczenie alkoholu etylowego.

Najdokładniejsza jest metoda podana przez Zeisela, Fanto i Stritara. Polega ona na przemianie alkoholu etylowego w jo-

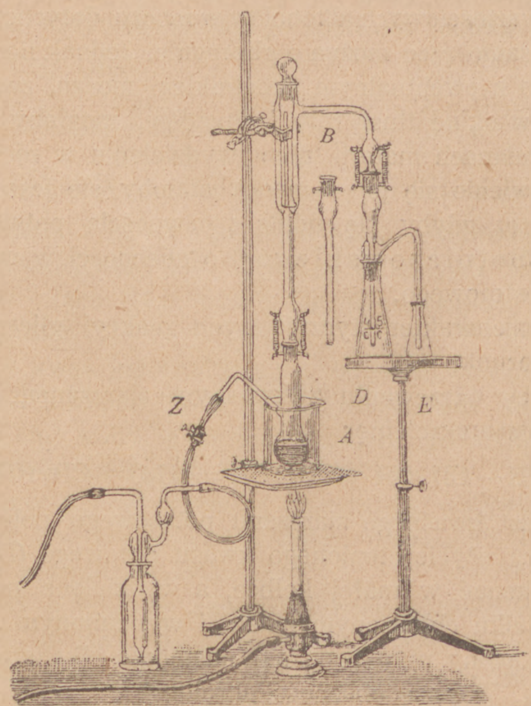


Fig. 50.

dek etylowy i wykonywa się w aparacie służącym do oznaczenia gliceryny (por. niżej). Płyn zawierający alkohol koncentruje się, destylując kilkakrotnie i przekraplając za każdym razem $^2/_3$ pierwotnego płynu, przyczem nie nastąpi strata alkoholu. Gdy wreszcie objętość płynu nie przekroczy 25 cm^3, oddestylowywa się 10 cm^3 wprost do kolbki *A* aparatu (por. fig. 50) i przemienia alkohol w C_2H_5I, gotując z kwasem jodowodoro-

wym. Wytworzone pary przepuszcza się przez zawiesinę czerwonego fosforu, a następnie przez roztwór alkoholowy azotanu srebra. Jodek etylu przemienia się w AgI, który następnie oznacza się grawimetrycznie. Ilość otrzymana jodku srebrowego, pomnożona przez spółczynnik 0·196, daje ilość alkoholu obecnego w płynie.

2. Wykrycie i oznaczenie ilościowe gliceryny.

Dwuwartościowych alkoholów w moczu dotychczas nie wykryto. To samo rzec można o glicerynie. Jednak liczyć się z nią można jako z ewentualnym składnikiem moczu, zważywszy, iż wchodząc w skład tłuszczów i lipoidów, mogłaby w anormalnych przemianach materji ulec wydzieleniu w niezmienionym stanie. Zjawienie się jej w moczu stałoby się jeszcze prawdopodobniejsze, gdyby się udało z pewnością potwierdzić spostrzeżenie Sotniczewskiego[1]) o obecności w moczu kwasu glicerynofosforowego.

Do najcharakterystyczniejszych reakcyj gliceryny należą następujące:

α) Przy ogrzewaniu z kwaśnym siarczanem potasowym gliceryna daje akroleinę:

$$CH_2.OH-CH.OH-CH_2.OH=2H_2O+CH_2:CH.CHO.$$

Zamiast kwaśnego siarczanu potasowego polecają Wohl i Neuberg użycie stopionego kwasu borowego (B_2O_3). Próby można wykonać w małej kolbce, a wydzielone pary chwytać w odbieralniku chłodzonym lodem i wypełnionym małą ilością wody. Skroplony płyn bada się następnie alkalicznym roztworem srebra. W razie obecności akroleiny nastąpi silna redukcja. Można też wykonać próbę z nitroprusydkiem sodowym i piperydyną (L. Lewin); obecność akroleiny zdradzi się powstaniem zabarwienia błękitnego.

β) Rozcieńczony roztwór gliceryny daje z 10% roztworem ługu sodowego i nadmiarem chlorku benzoilowego trójbenzoiloglicerynę $C_3H_5(OCO.C_6H_5)_3$, krystalizującą się w białych igiełkach o p. t. 74°.

[1]) Z. f. physiol. Ch. 4, 213 (1880).

γ) Z pośród barwnych reakcyj na szczególniejszą uwagę zasługuje reakcja kodeinowa. Pod wpływem roztworu kodeinowego gliceryna zabarwia się w temp. zwyczajnej na fioletowo, a przy ogrzewaniu na ciemno-niebiesko.

Ilościowe oznaczenie gliceryny.

Najdokładniejsze są metody Zeisela, Fanta[1]) i Hetpera[2]). Pierwsza polega na przemianie gliceryny w jodek izopropylowy pod wpływem stężonego roztworu jodowodoru:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 5HI = 4I + 3H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.I \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

i wydzieleniu jodu z ostatniego przez azotan srebrowy. Utworzony AgI wreszcie waży się. Reakcję wykonywa się w aparacie podanym przez Stritara[3]) (fig. 50) z pomocą następujących odczynników:

1) Czysty kwas jodowodorowy o ciężarze właściwym 1·9;

2) roztwór azotanu srebrowego; rozpuszcza się 40 gr. $AgNO_3$ w 100 cm³ wody, a następnie rozcieńcza alkoholem do 1000 cm³. Roztwór należy przed użyciem sączyć;

4) czerwony fosfor, przemyty siarczkiem węglowym, eterem, alkoholem i w końcu wodą; 0·5 gr. zawiesza się w 5 cm³ 10% roztworu arseninu sodowego.

Do płóczki *B* daje się naprzód zawiesinę fosforową, a do odbieralnika *D* 45 cm³ roztworu azotanu srebrowego, 5 cm³ tegoż roztworu do naczynka *E*. Następnie umieszcza się w kolbce *A* 5 cm³ roztworu glicerynowego, który powinien zawierać najwyżej 5% gliceryny i dodaje 15 cm³ kwasu jodowodorowego i kilka kawałków przepalonej gliny. Po uszczelnieniu wszystkich zamknięć wodą przepuszcza się przez rurkę *Z* strumień czystego bezwodnika węglowego (3 pęcherzyki na se-

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 6, 989 (1885), 7, 406 (1886).

[2]) Über die oxydimetrische Bestimmung der technisch wichtigsten org. Verb. Archiv für Chemie und Mikroskopie 1914, Heft 2.

[3]) Z. f. analyt. Ch. **42**, 579 (1903).

kundę), płókanego roztworem dwuwęglanu sodowego. Teraz ogrzewa się kolbkę *A* bezpośrednio płomieniem, bacząc na to, aby wrzący płyn nie wznosił się wyżej niż do połowy kolbki. Wytwarzający się jodek izopropylowy spowoduje niebawem w odbieralniku *D* zmętnienie i wreszcie utworzenie się kłaczkowatego osadu składu $AgI . 2AgNO_3$. Jeżeli operacja odbyła się normalnie, wówczas w odbieralniku *E* zazwyczaj nie powstanie zmętnienie. Długość operacji wynosi zależnie od ilości gliceryny $1^1/_2 - 3$ godzin. Po ukończeniu reakcji wylewa się zawartość odbieralników *D* i *E* do szerokiej szklanki, dodaje tyle wody, aby objętość płynu wyniosła około $^1/_2$ litra, dodaje 2 cm^3 rozcieńczonego kwasu azotowego i ogrzewa w ciągu godziny na kąpieli wodnej. Zawartość szklanki należy chronić od światła dziennego. Otrzymany osad składa się z czystego jodku srebrowego, który oznacza się grawimetrycznie; 1 cząsteczka AgI odpowiada 1 cząsteczce gliceryny.

Metoda Hetpera. Metoda ta polega na własności utleniania się gliceryny w gorącym rozczynie kameleonu; w obecności kwasu fosforowego. Reakcja odbywa się ściśle ilościowo według równania:

$$C_3H_5(OH)_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$$

1 cm^3 $\frac{1}{2}$ n. $KMnO_4$ odpowiada zatem 3·285 mg gliceryny.

Potrzebne odczynniki: $\frac{1}{2}$ n. kw. szczawiowy i $\frac{1}{2}$ n. rozczyn kameleonu. Wykonanie jest następujące: do kolbki szklannej o pojemności 200 cm^3 odmierza się dokładnie 25 cm^3 $\frac{1}{2}$ n. roztworu nadmanganianu potasowego i tyle badanego płynu, aby zawartość w nim gliceryny wynosiła około 25 mg. Mieszaninę tę rozcieńcza się wodą do 100 cm^3, a następnie ogrzewa przez godzinę na łaźni wodnej w ten sposób, aby temperatura płynu podniosła się po 15 minutach co najmniej do 92°C i nie obniżyła się w ciągu dalszego mianowania. Płyn jeszcze gorący odbarwia się 25 cm^3 $\frac{1}{2}$ n. roztworu kwasu szczawiowego, a nadmiar tegoż oznacza $\frac{1}{2}$ n. roztworem nadmanganianu. Jeżeli ilość gliceryny nie jest znaną nawet w przybliżeniu, a przy oznaczeniu ilość zużytego rozczynu kameleonu wynosi mniej niż 7, albo więcej niż 10 cm^3, wówczas oznaczenie należy po-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 7, 296 (1883).

wtórnie wykonać z ilością rozczynu odpowiadającą około 8 cm^3 $\frac{1}{2}$ n. nadmanganianu.

3. d-Mannit.

Oprócz gliceryny z szeregu wielowartościowych alkoholów tylko jeszcze d-mannit stwierdzono w moczu. Fakt ten stwierdzili M. Jaffé[1]) i St. Dąbrowski[2]). Pochodzi on z roślinnych produktów spożywczych, zwłaszcza z chleba. W celu wyosobnienia mannitu z moczu, należy go odparować i pozostałość wyługować gorącym alkoholem. Z wyciągu alkoholowego strąca się d-mannit zapomocą octanu ołowiawego w obecności amonjaku. Osad rozkłada się siarkowodorem, usuwa chlor przez działanie tlenku srebrowego i koncentruje przesącz, z którego po dodaniu alkoholu wydziela się mannit. P. t. 163—166°.

Na uwagę zasługuje zachowanie się mannitu w organizmie. Część jego ulega wydzieleniu w stanie niezmienionym (z 20 gr. uzyskano 3 gr.). Diabetycy przemieniają część jego w cukier gronowy.

4. Tioalkohole moczu.

Merkaptan metylowy znajduje się w moczu po spożyciu większych ilości szparagów i kapusty; może także powstać wtórnie na skutek działalności bakteryj.

Merkaptan metylowy jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temp. 20°, o bardzo przykrym zapachu. Jest on bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Łączy się bardzo łatwo z solami ciężkich metalów, dając t. zw. merkaptydy.

Charakterystyczną jest reakcja z nitroprusydkiem sodowym; wszystkie merkaptany dają w roztworze alkalicznym z tym odczynnikiem zabarwienie fioletowe, które znika po zakwaszeniu płynu, lecz powraca po zalkalizowaniu. Inna reakcja polega na działaniu izatyny. Roztwór izatyny w bezwodnym kwasie siarczanym zabarwia się pod wpływem merkaptanów na zielono. Wykrywanie i ilościowe oznaczanie udaje się według

[1]) Z. f. physiol. Ch. 7, 297 (1883).
[2]) C. r. 135, 244 (1902).

M. Nenckiego[1]) w sposób następujący. Mocz zadaje się kwasem szczawiowym i destyluje. Merkaptan metylowy przechodzi do odbieralnika zawierającego 3% roztwór cyjanku rtęciowego. Wystarczy oddestylowanie około 50 cm³ moczu. Utworzony osad zbiera się na sączku, przemywa wodą, spłókuje do kolbki destylacyjnej i dodaje tyle kwasu solnego, aby powstał 5%-owy roztwór i destyluje powtórnie. Rozkładowi ulegnie tylko rtęciowy związek merkaptanowy, nie reagnje zaś siarczek rtęciowy, zwykle tamtemu towarzyszący. Wprowadzając wydzielone przy destylacji pary merkaptanu metylowego do 3% roztworu octanu ołowiawego, otrzymuje się charakterystyczne żółte kryształy merkaptydu ołowiu $(CH_3 . S)_2Pb$.

Otrzymane osady, rtęciowy lub ołowiowy, można zważyć, albo też merkaptan uzyskany przy rozkładzie kwasem solnym pierwszego osadu ołowiawego wprowadzić do $\frac{1}{100}$ *n* roztworu jodowego, a jod niezużyty odmiareczkować tiosiarczanem sodowym. Jeden atom jodu odpowiada 1-ej cząsteczce merkaptanu.

5. Siarczki alkilowe moczu.

W moczu stwierdzono obecność zasady sulfonowej, która przy rozkładzie daje siarczek etylowy $(C_2H_5)_2S$. Rozkład ten odbywa się łatwo, zwłaszcza pod wpływem wodorotlenku sodowego lub wapniowego.

Siarczek etylu wre w temperatarze 91°, nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast łatwo w alkoholu i eterze. Zwykle przypisują mu zapach wstrętny, który w rzeczywistości powodowany jest przez bliżej jeszcze niezbadaną przymieszkę.

Reakcje. Z jodem i bromem siarczek etylowy łączy się łatwo, dając krystaliczne związki $(C_2H_5)_2SI_2$ i $(C_2H_5)_2SBr_2$. Rozcieńczony kwas azotowy (cięż. wł. 1.2) daje tlenek $(C_2H_5)_2SO$, stężony kwas azotowy daje sulfon dwuetylowy $(C_2H_5)_2SO_2$. Z jodkami alkilów wytwarzają się jodki zasad sulfonowych, n. p.:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5I = (C_2H_5)_3S . I,$$

które pod wpływem wodzianu srebrowego dają wolną zasadę:

$$(C_2H_5)_3 . S . I + AgOH = AgI + (C_2H_5)_3S . OH .$$

[1]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 28, 206 (1891).

Podobna reakcja zachodzi z kwasem bromooctowym, przyczem powstają t. zw. tetyny:

$$(C_2H_5)_2S + Br\,.\,CH_3\,.\,COOH = (C_3H_5)_2\,.\,S\begin{cases}Br\\CH_2\,.\,COOH\end{cases}.$$

Tetyny i jodki zasad sulfonowych zachowują się jak sole alkaloidów. Charakterystyczną jest też reakcja z nitrozylosiarkowym kwasem [1]), powstaje zabarwienie zielone. Wypada ono dodatnio tylko w razie użycia suszonego siarczku etylowego, w postaci płynu lub gazu.

Wykrycie w moczu. Mocz zadaje się nadmiarem wody wapiennej i przepuszcza prąd powietrza, który porywa siarczek etylowy w postaci gazowej. Powietrze nasycone siarczkiem przepuszcza się przez szereg płóczek zawierających 10% HCl i 40% NaOH, następnie przez rurki wypełnione stałym KOH i $CaCl_2$ i wreszcie aparat Geisslerowski napełniony kwasem siarkowym. Roztwór w kwasie siarkowym rozcieńcza się wodą lodową, przyczem siarczek etylowy wydziela się w postaci warstwy oleistej. Wykłóca się eterem, eterowy wyciąg suszy prze-palonym siarczanem sodowym, eter odparowuje w temperaturze zwyczajnej i wykonywa próby z kwasem nitrozylosiarkowym.

Zasada sulfonowa jest, jak wspomniano, substancją macierzystą siarczku metylowego, spotykanego w moczu. Można ją wyosobnić, jak wykazali Neuberg i Grosser [2]), w sposób następujący: mocz zakwasza się słabo kwasem siarkowym i strąca kwasem fosforo-wolframowym, a osad przemywa na filtrze wodą. Spłókuje się go następnie do większego rozdzielacza, zadaje zawiesinę eterem, a następnie kwasem solnym i silnie kłóci. Po kilkagodzinnem staniu pierwotna emulsja znika, na dnie rozdzielacza znajdzie się osad złożony z kwasu fosforowolframowego. Warstwę eterową wraz z wodnistym płynem odlewa się przez górny otwór rozdzielacza, a do osadu dodaje ponownie eteru i kwasu solnego i znów kłóci. Po pewnem staniu odlewa się warstwę eterową i wodnistą i łączy z poprzednio

[1]) Przyrządza się go, rozpuszczając w 100 cm³ kw. siarkowego 8 gr. $NaNO_2$.

[2]) Centralbl. f. Physiol. 19, 316 (1905).

uzyskanemi, umieszcza w innym rozdzielaczu, dodaje eteru i znów kłóci. Często można w ten sposób uzyskać ostry rozdział warstwy eterowej od wodnistej. Płyn wodnisty odparowuje się w temp. 35° w próżni, a otrzymany syrop pozostawia w eksykatorze próżniowym nad CaO w celu usunięcia chlorowodoru. Wreszcie zadaje się syrop, w którym niekiedy zauważyć można kryształki, alkoholem 98%-owym, dobrze rozcieńcza i sączy. Przesącz alkoholowy koncentruje się w próżni, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody, dodaje parę kropli bezbarwnego kwasu jodowodorowego i wreszcie strąca stężonym roztworem jodku bizmutowo-potasowego. Osad ceglastoczerwony sączy się po 12 godzinach, przemywa rozcieńczonym, potem stężonym alkoholem i suszy w ciągu kilku dni w próżni nad kwasem siarkowym. Skład osadu odpowiada prawdopodobnie wzorowi:

$$\left(\begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\end{matrix}>S<\begin{matrix}CH_3 \\ I\end{matrix}\right)_2 . 3BiI_3 .$$

6. Kwasy organiczne moczu.

A) Lotne kwasy tłuszczowe.

Ilość lotnych kwasów tłuszczowych w moczu jest bardzo mała i zapewne zależna od rodzaju pożywienia. Salkowski wyosobnił z 35 l moczu — 0·223 gr. soli barowej takich kwasów. Produkcja dzienna człowieka wynosi według Jakscha 0·008—0·009 gr.

Mocze rozłożone, zgniłe zawierają znacznie większą ilość kwasów, które powstają przez rozkład węglowodanów, a może też ciał białkowych moczu.

W celu wyosobnienia kwasów lotnych tłuszczowych poddaje się zakwaszone mocze destylacji. Kwasu dodać należy taką ilość, aby amonjak wydzielający się stopniowo z całego zapasu mocznika pozostał w stanie wiązanym. Z reguły wystarczą następujące ilości poszczególnych kwasów:

na 100	cm^3 moczu	5	cm^3	stężonego	H_2SO_4
„ 100	„	„ 10	„	„	HCl
„ 100	„	„ 15	„	40%	H_3PO_4.

Stosowanie kwasu solnego nie jest polecenia godne ze względu na jego lotność. Destylacja może czasami trwać bardzo długo. Pragnąc operację przyspieszyć jest wskazane, aby mocz naprzód odparować po zadaniu węglanem sodowym aż do wyraźnie alkalicznej reakcji. Ilość kwasu potrzebna przy następnej destylacji musi naturalnie być powiększona. Walde[1]) i inni polecają destylację pod ciśnieniem zmniejszonem (10—15 mm) i w temp. 60°. Wyższych temp. należy się wystrzegać, gdyż destylacji uległby także kwas mleczny.

Przekrop otrzymany przy destylacji zakwaszonych moczów zawiera, obok lotnych kwasów tłuszczowych, zawsze jeszcze fenole i kwas benzoesowy. W celu usunięcia fenolów i kw. benzoesowego postępuje się tak: przekrop zobojętnia się naprzód węglanem sodowym, odparowywa do sucha i wytrawia pozostałość kilkakrotnie absolutnym alkoholem. Rozpuszczeniu nie ulegnie tylko sól kuchenna (obecna w razie destylacji z kwasem solnym) i ewent. nadmiar węglanu sodowego. Roztwór alkoholowy odparowywa się do sucha, rozpuszcza w małej ilości wody i zadaje kilku kroplami 25%-owego kwasu siarczanego. Płyn umieszcza się na 12 godzin w lodowni, poczem kwas benzoesowy ulegnie prawie całkowitemu wydzieleniu. Teraz się sączy pod ciśnieniem, przemywa małą ilością zimnej (temperatura ± 1°C) wody, alkalizuje węglanem sodowym (odczyn ma być wyraźnie alkaliczny na lakmus) i wyciąga w rozdzielaczu eterem fenole. Wodną pozostałość umieszcza się znów w aparacie destylacyjnym, zakwasza kwasem winnym lub fosforowym i destyluje dopóki krople przechodzącego płynu nie przestaną dawać odczynu kwaśnego. Część przekropu można miareczkować w celu zorjentowania się o ilości wydzielonych kw. lotnych. Rozdzielenie zaś uzyskanej mieszaniny udać się może jedynie, wytwarzając ich sole[2]). Po zobojętnieniu płynu węglanem sodowym lub wodzianem sodowym, odparowuje się płyn w niskiej temperaturze; po ochłodzeniu może wykrystalizować

[1]) Bioch. C. 28, 504 1910.

[2]) Nieobecnym przytem być musi kwas mrówkowy; gdyby próba redukcyjna wypadła dodatnio (por. opis kwasu mrówkowego), wówczas należy w całym płynie zniszczyć kw. mrówkowy, gotując go z tlenkiem rtęciowym. Nadmiar rtęci należy następnie usunąć siarkowodorem.

się octan sodowy, jeżeli był obecny w większych ilościach. Kryształki oddziela się przez sączenie i czyści przez ponowną krystalizację. Płyn pokrystaliczny umieszcza się następnie w aparacie destylacyjnym, zakwasza kw. fosforowym i znów destyluje. Przekrop alkalizuje się wodzianem barowym i uwalnia płyn od nadmiaru tego ostatniego, wprowadzając do płynu naprzód bezwodnik węglowy w temperaturze zwyczajnej, a potem w temp. wrzenia. Sączyć od utworzonego węglanu barowego, a przesącz odstawić do krystalizacji. Naprzód wydzieli się sól barowa kwasu masłowego, potem więcej rozpuszczalny propionian barowy.

W razie obecności kwasu mrówkowego W. Brasch i C. Neuberg[1]) polecają postępowanie następujące, zmierzające do równoczesnego pośredniego oznaczenia kwasu mrówkowego. Roztwór kwasów zobojętniony węglanem sodowym umieszcza się w kolbce, zakwasza przez dodanie 20 cm^3 dwunormalnego kwasu siarkowego i zadaje 4-ma gr. siarczanu rtęciowego. Płyn utrzymuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu pół godziny we wrzeniu. Z wydzieleniem bezwodnika węglowego wytwarza się trudno rozpuszczalna sól rtęciowa, którą się po ochłodzeniu odsącza. Przesącz traktuje się siarkowodorem, nadmiar jego usuwa przez przepuszczanie prądu powietrza, kwas siarkowy strąca ciepłą wodą barową, a nadmiar tej ostatniej prądem bezwodnika węglowego w temp. wrzenia. Sączy się, a przesącz odparowywa do 25 cm^3 i dodaje parę kropli rozcieńczonego azotanu srebrowego. Lotne kwasy (bez kw. mrówkowego) otrzymamy wówczas w postaci soli srebrowych. Ilość kwasu mrówkowego otrzymamy, miareczkując część płynu zawierającego wszystkie kwasy lotne, a następnie drugą część uwolnioną od kwasu mrówkowego przez działanie soli rtęciowych. Miareczkowanie wykonywa się ługiem sodowym lub wodzianem barowym $\frac{1}{100}$ *n*-ym. Poniżej podajemy bliższą charakterystykę poszczególnych kwasów tłuszczowych lotnych.

a) Kwas mrówkowy.

Kwas mrówkowy jest płynem bezbarwnym o ostrym za-

[1]) Biochem. Z. 13, 299 (1908).

pachu, wrzącym w temp. 100·8°, zestalającym się w 8·3°. Jest to ciało stosunkowo mało trwałe, utlenia się i podlega rozkładom łatwo.

Pod wpływem ciepłego stęż. kw. siarkowego rozkłada się na wodę i tlenek węglowy:

$$H . COOH = H_2O + CO.$$

Przy ogrzewaniu do 160° rozkłada się na wodór i bezwodnik węglowy. Sole potasowcowe przemieniają się przy ogrzaniu do 400° w szczawiany:

$$2H . COOK = H_2 + COOK . COOK.$$

Przy ogrzewaniu kwasu mrówkowego z alkoholem etylowym w obecności małej ilości kwasu siarkowego tworzy się eter kwasu mrówkowego, odznaczający się przyjemnym aromatycznym zapachem. Sole srebrowe i rtęciowe ulegają redukcji pod wpływem kwasu mrówkowego. O ilości kwasu mrówkowego w normalnym moczu ludzkim nie posiadamy dokładnych dat, lecz nie ulega wątpliwości, że zawsze jest obecny. Poznano niektóre czynniki zwiększające zawartość tego kwasu, n. p. pod wpływem lecytyny podawanej *per os*, albo pod wpływem leków pochodzących od aldehydu mrówkowego jak urotropiny.

Ilościowe oznaczanie kw. mrówkowego.

Grawimetryczna metoda A. Leysa[1]). 10 cm³ płynu dostatecznie rozcieńczonego[2]) zadaje się 20—30 cm³ 20%-owego roztworu octanu rtęciowego i 70 cm³ wody i gotuje. Osad wydzielony po ochłodzeniu odsącza się, przemywa alkoholem zawierającym 2% kwasu octowego, następnie eterem, poczem się suszy i rozpuszcza w słabym kwasie azotowym. Przez dodanie soli kuchennej strąci się kalomel Hg_2Cl_2, który zbiera się na suszonym i ważonym sączku i waży. Masa kalomelu pomnożona przez spółczynnik 0·0976 daje ilość kw. mrówkowego.

[1]) Bull. de la Soc. chim. [3] 19, 472 (1898).

[2]) W obecności znacznych ilości kw. octowego a małych mrówkowego należy rozcieńczyć do zawartości 20—30% kwasu, przy znaczniejszych ilościach kw. mrówkowego do 2%.

Metoda miareczkowa. Roztwór kwasn mrówkowego przesyca się węglanem potasowym i miareczkuje $\frac{n}{10}$ nadmanganianem potasowym. Według Liebena[1]) utlenienie odbywa się w myśl równania:

$$3HCOOK + 2KMnO_4 = H_2O + 2MnO_2 + HKCO_3 + 2K_2CO_3.$$

b) Kwas octowy.

Kwas octowy występuje w moczu w stosunkowo dużych ilościach. W niskich temp. przedstawia białe krystaliczne ciało, topniejące w 16·7°, a wrzące w 118°. Miesza się z wodą, alkoholem, eterem we wszelkich stosunkach. Para kwasu octowego (bezwodnego) jest palna. Pod wpływem światła słonecznego w obecności soli ciężkich metaii kwas octowy przemienia się częściowo w kwas glioksylowy CHO . COOH, który jest obecny zazwyczaj w handlowym kwasie octowym lodowym. Dzięki obecności kw. glioksylowego można stosować lodowy kw. octowy do reakcji białkowej Adamkiewicza.

Sole obojętne kwasu octowego, z wyjątkiem rtęciowej i srebrowej, są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Zasadowe natomiast niektórych metali, jak żelaza, glinu, miedzi i uranu, są bardzo trudno rozpuszczalne. Kwas octowy należy do najtrwalszych związków organicznych, jest bardzo wytrzymały na działanie środków utleniających i wysokich temperatur.

Kwas octowy zdradza się w nienazbyt rozcieńczonych roztworach zapachem charakterystycznym.

W roztworach octanów potasowców chlorek żelazowy powoduje zabarwienie krwisto-czerwone.

Octany potasowców, zadane azotanem srebrowym, dają trudno rozpuszczalny octan srebrowy.

Szczególnie wrażliwą jest reakcja kakodylowa, polegająca na działaniu kw. arsenawego (bezwodnika) na octany w wyższych temperaturach:

$$As_2O_3 + 4CH_3 . COOK =$$
$$= (CH_3)_2As - O - As(CH_3)_2 + 2K_2CO_3 + 2CO_2.$$

Tlenek kakodylowy odznacza się nader przykrym chara-

[1]) Monatshefte f. Ch. 14, 747 1893.

kterystycznym zapachem. Trzeba jednak zaznaczyć, że inne kwasy tłuszczowe dają również podobnie cuchnące produkty.

Ilościowe oznaczenie kwasu octowego.

Przy miareczkowaniu roztworów kw. octowego można się posługiwać fenoloftaleinem jako wskaźnikiem.

W octanach oznacza się kwas octowy w ten sposób, że naprzód poddaje się ich roztwory destylacji z kw. fosforowym (na 5 gr. octanu stosować 50 cm^3 wody, 50 cm^3 kwasu fosforowego)[1] o ciężarze właściwym 1,2, a przekrop miareczkuje $\frac{1}{10}$ *n* ługiem sodowym.

Oznaczenie ilościowe kwasu octowego w moczu udać się może tylko po uprzedniem wyosobnieniu go przez proces destylacji.

W celu oznaczenia kwasu octowego obok mrówkowego postępuje się według D. S. Macnaira[2]) w sposób następujący: roztwór zawierający mieszaninę obu kwasów zadaje się taką samą objętością roztworu dwuchromianu potasowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym i gotuje w ciągu 10 minut pod chłodnicą zwrotną (12 gr. dwuchromianu potasowego rozpuszcza się w mieszaninie 39 cm^3 kwasu siarkowego stężonego i 100 cm^3 wody). W ten sposób utlenia się w zupełności kwas mrówkowy, podczas gdy octowy pozostanie bez zmiany. Pozostały płyn poddaje się destylacji, a przekrop zawierający kwas octowy miareczkuje.

c) Kwas propionowy $CH_3 . CH_2 . COOH$.

Kwasu propionowego dotychczas nie wykazano w moczu. W chemji biologicznej odgrywa on jednak niewątpliwie znaczniejszą rolę. Na uwagę zasługuje tworzenie się tego kwasu przy gniciu kw. asparaginowego i asparaginy, a także kwasu mlecznego i jabłkowego[3]).

Kwas propionowy pozbawiony jest charakterystycznych

[1]) Wolnego od kw. azotowego.

[2]) Chem. News 55, 229 (1887).

[3]) Por. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 1897 (1878).

reakcyj. Identyfikowanie go udaje się najpewniej przez analizę soli srebrowej, w stanie czystym wyosobnionej. Sól ta zawiera 59·65% Ag.

d) Normalny (fermentacyjny) kwas masłowy.

Budowa tego kwasu odpowiada wzorowi $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$. Jest to płyn gęsty, o przykrym zapachu zjełczałego masła, wrzący w temp. 162°.

Kwas n-masłowy wytwarza się przy gniciu kw. glutaminowego i przy fermentacjach cukru, kwasu mlecznego, gliceryny i skrobi. Na działanie środków utleniających jest dość wrażliwy. Pod wpływem wrzącego stężonego kwasu azotowego przemienia się w kwas bursztynowy, a woda utleniona przemienia go częściowo w kwas β-hydroksy-masłowy:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH + O = CH_3 . CH(OH) . CH_2 . COOH,$$

a dalej kwas acetylooctowy $CH_3 . CO . CH_2 . COOH$ i wreszcie aceton.

Identyfikacja i ilościowe oznaczenie uskutecznia się przez analizę soli srebrowej.

e) Kwas izomasłowy $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH . COOH.$

Ma własności podobne do poprzedniego, wre w temp. 155°. Z wodą, w przeciwieństwie do normalnego kwasu, nie miesza się we wszelkich stosunkach; na 1 część potrzeba 5 części wody o 20°. Pod wpływem nadmanganianu potasowego ulega łatwo utlenieniu, dając α-hydroksy-izomasłowy kwas:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle OH}{C}-COOH.$$

Silniejsze utlenienie przemienia go w kwas węglowy i aceton. Sole tego kwasu są łatwiej rozpuszczalne, niż kwasu normalnego. Wykrycie izo-kwasu, obok normalnego masłowego, polega na różnem zachowaniu się tych ciał do alkalicznego roztworu nadmanganianu potasowego. Normalny kwas ulega zu-

pełnemu spaleniu, a izo-kwas przemienia się, jak wspomniano, w β-hydroksy-kwas, łatwo rozpuszczalny w eterze, o p. t. 78·5°, dający trudno rozpuszczalną sól cynkową.

f) Kwasy walerjanowe $C_5H_{10}O_2$.

Znamy pięć kwasów o składzie $C_5H_{10}O_2$. Dotychczas nie stwierdzono, który z tych izomerów występuje w moczu w warunkach anormalnych, mianowicie w przypadkach atrofji wątroby i tyfusu. Najprawdopodobniej chodzić może o normalny, izowalerjanowy i optycznie czynny, który występuje w naturze.

α) n-kwas walerjanowy $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Przypomina n-kw. masłowy, wre w temp. 185—186°.

Według Weinlanda[1]) kwas ten wytwarza się z węglowodanów przez działanie enzymu zawartego w ciele niektórych pasorzytów kiszkowych (askaryd).

Do identyfikacji tego kwasu nadaje się trudno rozpuszczalna sól srebrowa, zawierająca 51·67% Ag.

β) Kwas izowalerjanowy $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH . CH_2 . COOH$.

Kwas izowalerjanowy wre w temp. 174°. Pachnie wstrętnie (zgniłym serem).

Pod wpływem alkalicznego roztworu nadmanganianu potasowego zachowuje się tak, jak wszelkie kwasy zawierające trzeciorzędny atom węglowy, t. j. przemienia się w odpowiedni hydroksykwas:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}—CH_2 . COOH.$$

Pod wpływem wrzącego rozcieńczonego kwasu azotowego utlenia się jeszcze dalej, dając kwas metylo-jabłkowy:

1) Z. f. Biol. **42**, 55 (1901), **43**, 86 (1902).

$$\begin{array}{l} COOH \diagdown \\ \qquad\quad > C - CH_2 - COOH. \\ CH_3 \diagup \quad\; | \\ \qquad\quad\;\; OH \end{array}$$

Na uwagę zasługuje też wytwarzanie się kwasu izowalerjanowego przy gniciu białka i bakteryjnym rozkładzie α-amino-izowalerjanowego kwasu, t. zw. waliny.

Identyfikacja izowalerjanowego kwasu odbywa się przez analizę soli srebrowej.

γ) Kwas d-metylo-etylo-octowy $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\quad > CH . COOH. \\ C_2H_5 \diagup \end{array}$

Kwas ten, zawierający asymetryczny węgiel, jest optycznie czynny $[\alpha]_D = + 17{\cdot}85$, wre w temp. 174°. Wytwarza się przy gniciu ciał białkowych, przy hydrolizie glikozydu konwulwiny i przy utlenieniu alkoholu amylowego, lewoskrętnego.

g) Kwasy kapronowe $C_6H_{12}O_2$.

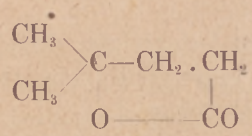
α) Kwas normalny kapronowy

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$$

jest płynem oleistym, o słabym, nieprzyjemnym zapachu, wrzącym w temp. 205°, nie mieszającym się z wodą. Występuje jako ester glicerynowy w maśle i tworzy się podczas fermentacji masłowej cukrów, kwasu mlecznego i gliceryny. Pod wpływem wrzącego kwas azotowego stężonego daje kwas octowy i bursztynowy. Sól srebrowa zawiera 48·43% Ag.

β) Kwas izobutylooctowy $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\quad > CH . CH_2 . CH_2 . COOH \\ CH_3 \diagup \end{array}$

znajduje się w maśle i tłuszczu orzechów kokosowych. Wytwarza się przy gniciu ciał białkowych. Jest płynem wrzącym w temp. 207·7°, posiada zapach potu. Pod wpływem alkalicznego roztworu nadmanganianu potasowego daje bezwodnik kw. γ-hydroksykapronowego:



γ) Kwas d-kapronowy $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.COOH$. Na mocy konstytucji można go też nazwać kwasem d-ββ-metylo-etylo-propionowym. Wytwarza się w sporych ilościach przy gniciu ciał białkowych. Wre w temp. 195—196°. Skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo $[\alpha]_D = +9{\cdot}98^0$ [1]). Sól srebrowa krystalizuje się w delikatnych białych igiełkach i zawiera 48·43% Ag.

Co się tyczy kwasów tłuszczowych o jeszcze wyższej masie molekularnej, to wystarczy nadmienić, że według Schottena mocz koński zawiera kwas kaprynowy $C_{10}H_{20}O_2$.

h) Rozdział kwasów tłuszczowych.

W celu oddzielenia kwasów mrówkowego, octowego, propionowego i masłowego postępuje się według Haberlanda [2]) jak następuje: przez dodanie kwasu fosforowego przeprowadza się wszystkie kwasy w stan wolny, poddaje destylacji i odparowuje destylat z tlenkiem ołowiawym (PbO). Suchą pozostałość rozpuszcza się w zimnej wodzie, sączy i ogrzewa do wrzenia. Wydziela się zasadowa sól ołowiawa kwasu propionowego którą się odsącza, a przesącz uwalnia od ołowiu przez działanie kwasu siarkowego. Przesącz od $PbSO_4$ zadaje się świeżo strąconym wodorotlenkiem cynkowym i odparowywa do suchości, pozostałość zaś wytrawia absolutnym alkoholem. Nie rozpuszcza się w tych warunkach mrówczan cynkowy i siarczan cynkowy. Z mieszaniny tej wyosabnia się kwas mrówkowy jak zwykle przez destylację w parze wodnej, po dodaniu kwasu fosforowego. Alkoholowy rozczyn soli cynkowych kwasów octowego i masłowego odparowuje się do sucha, pozostałość umieszcza po rozpuszczeniu w wodzie w aparacie destylacyjnym, do-

---

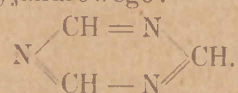
[1]) Neuberg i Rewald. Biochem. Z. 9, 403 (1908).
[2]) Z. f. analyt. Ch. 38, 225 (1899).

daje kwasu fosforowego i destyluje. Przekrop traktuje się węglanem srebrowym, a utworzone sole srebrowe rozdziela na mocy óżnej ich rozpuszczalności.

Według Schütza metoda nie daje rezultatów całkiem pewnych, gdyż według niego przy odparowaniu alkoholowych roztworów soli cynkowych kw. octowego i masłowego uwalnia się nieco wolnych kwasów, które się ulatniają.

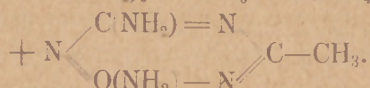
Oddzielenie kwasu masłowego od walerjanowego i oddzielenie obu od kwasu octowego uskutecznia się według J. Liebiga[1]) zapomocą częściowego zobojętniania mieszaniny i następnej destylacji. W tym celu dzieli się płyn zawierający kwasy na dwie równe części, jednę z nich zobojętnia się dokładnie wodorotlenkiem potasowym i miesza z drugą częścią. Mieszaninę wreszcie poddaje się destylacji. Wodorotlenek potasu wiąże się głównie przez wyżej wrzące kwasy, skutkiem czego niżej wrzące ulegają przekropleniu. Jeżeli przeważał kwas wyżej wrzący, wówczas pozostanie on w postaci soli potasowej w kolbce destylacyjnej, podczas gdy niżej wrzący, zanieczyszczony małemi ilościami wyżej wrzącego, przejdzie do odbieralnika. Z tym płynem wykonywa się powyższy proceder ponownie. Zupełnie zadowalniającą metoda ta zresztą nie jest, krytyce poddali ją Lieben i inni. Wogóle problemat dokładnego rozdziału lotnych kwasów tłuszczowych nie został dotychczas rozwiązany.

W celu identyfikowania kwasów tłuszczowych lotnych można się posługiwać z dobrym skutkiem metodą Nenckiego[2]). Kwasy tłuszczowe dają przy ogrzewaniu z węglanem guanidowym do 230° t. zw. guanaminy, które mogą być uważane za pochodne kwasu cyjanurowego:



Reakcja odbywa się według następującego schematu:

$$3CH_3.COOH + 3HN:C(NH_2)_2 = 2CH_3.COONH_4 + CO_2 + 2NH_3 +$$



[1]) Ann. d. Ch. & Pharmazie 71, 355 (1849).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1584 (1874) 9, 228 1876.

Próbę wykonywa się jak następuje: kwas zobojętnia się czystym węglanem guanidynowym, odparowuje do konsystencji gęstego syropu i ogrzewa na kąpieli piaskowej do 230°. W temperaturze 200° zauważyć można silne wywiązywanie gazu, a stop ulega stopniowo zestaleniu. Po 15-to minutowem ogrzewaniu ochładza się stop i ługuje wodą, która usuwa sól amonową kwasu tłuszczowego. Trudno rozpuszczalną zaś zasadę guanaminową krystalizuje się we wrzącej wodzie, zadanej kilku kroplami NaOH. Guanaminy odróżniają się dość znacznie co do rozpuszczalności i formy kryształów. Po szczegóły odsyłamy do oryginału.

B) Hydroksykwasy.

a) Kwasu glikolowego $CH_2.OH.COOH$

nie spotyka się w moczu normalnym; stwierdzono natomiast obecność jego w moczu po spożywaniu glikolu[1]) etylenowego

$$HO.CH_2.CH_2.OH.$$

Kwas glikolowy krystalizuje się w igłach o p. t. 80°, rozpuszcza się łatwo w wodzie, w eterze i alkoholu, a trudno w acetonie.

b) Kwas d-mleczny (paramleczny) $CH_3.CH.OH.COOH.$

Według Jerusalema[2]) kwas ten występuje stale w małych ilościach w moczu. W moczach anormalnych spotykano go często, zwłaszcza w przypadkach zastoju procesów utleniających w tkankach. Araki stwierdził jego obecność w moczu osobników zatrutych kurarą, tlenkiem węgla i azotynem amylowym. a także różnemi alkaloidami, jak kokainą, morfiną, strychniną, weratryną. Dalej stwierdzono jego obecność w przypadkach atrofji wątroby, zatruć fosforem, a także po bardzo wyczerpującej pracy mięśniowej. Minkowski[3]) wykazał, że po zupełnem usunięciu wątroby u gęsi mocz tych ptaków zawiera stale kwas d-mleczny.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 38, 135 (1903).

[2]) Bioch. Z. 12, 379 (1908).

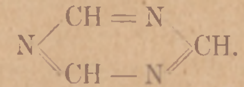
[3]) Archiv. f. exper. Pathol. et Therap. 21, 67 (1886), 31 214 1893.

daje kwasu fosforowego i destyluje. Przekrop traktuje się węglanem srebrowym, a utworzone sole srebrowe rozdziela na mocy różnej ich rozpuszczalności.

Według Schütza metoda nie daje rezultatów całkiem pewnych, gdyż według niego przy odparowaniu alkoholowych roztworów soli cynkowych kw. octowego i masłowego uwalnia się nieco wolnych kwasów, które się ulatniają.

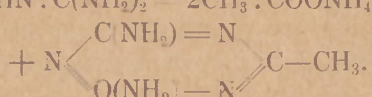
Oddzielenie kwasu masłowego od walerjanowego i oddzielenie obu od kwasu octowego uskutecznia się według J. Liebiga[1]) zapomocą częściowego zobojętniania mieszaniny i następnej destylacji. W tym celu dzieli się płyn zawierający kwasy na dwie równe części, jednę z nich zobojętnia się dokładnie wodorotlenkiem potasowym i miesza z drugą częścią. Mieszaninę wreszcie poddaje się destylacji. Wodorotlenek potasu wiąże się głównie przez wyżej wrzące kwasy, skutkiem czego niżej wrzące ulegają przekropleniu. Jeżeli przeważał kwas wyżej wrzący, wówczas pozostanie on w postaci soli potasowej w kołbce destylacyjnej, podczas gdy niżej wrzący, zanieczyszczony małemi ilościami wyżej wrzącego, przejdzie do odbieralnika. Z tym płynem wykonywa się powyższy proceder ponownie. Zupełnie zadowalniającą metoda ta zresztą nie jest, krytyce poddali ją Lieben i inni. Wogóle problemat dokładnego rozdziału lotnych kwasów tłuszczowych nie został dotychczas rozwiązany.

W celu identyfikowania kwasów tłuszczowych lotnych można się posługiwać z dobrym skutkiem metodą Nenckiego[2]). Kwasy tłuszczowe dają przy ogrzewaniu z węglanem guanidowym do 230° t. zw. guanaminy, które mogą być uważane za pochodne kwasu cyjanurowego:



Reakcja odbywa się według następującego schematu:

$3CH_3.COOH + 3HN:C(NH_2)_2 = 2CH_3.COONH_4 + CO_2 + 2NH_3 +$



[1]) Ann. d. Ch. & Pharmazie 71, 355 (1849).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 7, 1584 (1874) 9, 228 1876.

Próbę wykonywa się jak następuje: kwas zobojętnia się czystym węglanem guanidynowym, odparowuje do konsystencji gęstego syropu i ogrzewa na kąpieli piaskowej do 230°. W temperaturze 200° zauważyć można silne wywiązywanie gazu, a stop ulega stopniowo zestaleniu. Po 15-to minutowem ogrzewaniu ochładza się stop i ługuje wodą, która usuwa sól amonową kwasu tłuszczowego. Trudno rozpuszczalną zaś zasadę guanaminową krystalizuje się we wrzącej wodzie, zadanej kilku kroplami NaOH. Guanaminy odróżniają się dość znacznie co do rozpuszczalności i formy kryształów. Po szczegóły odsyłamy do oryginału.

B) Hydroksykwasy.

a) Kwasu glikolowego $CH_2.OH.COOH$

nie spotyka się w moczu normalnym; stwierdzono natomiast obecność jego w moczu po spożywaniu glikolu[1]) etylenowego

$$HO.CH_2.CH_2.OH.$$

Kwas glikolowy krystalizuje się w igłach o p. t. 80°, rozpuszcza się łatwo w wodzie, w eterze i alkoholu, a trudno w acetonie.

b) Kwas d-mleczny (paramleczny) $CH_3.CH.OH.COOH$.

Według Jerusalema[2]) kwas ten występuje stale w małych ilościach w moczu. W moczach anormalnych spotykano go często, zwłaszcza w przypadkach zastoju procesów utleniających w tkankach. Araki stwierdził jego obecność w moczu osobników zatrutych kurarą, tlenkiem węgla i azotynem amylowym. a także różnemi alkaloidami, jak kokainą, morfiną, strychniną, weratryną. Dalej stwierdzono jego obecność w przypadkach atrofji wątroby, zatruć fosforem, a także po bardzo wyczerpującej pracy mięśniowej. Minkowski[3]) wykazał, że po zupełnem usunięciu wątroby u gęsi mocz tych ptaków zawiera stale kwas d-mleczny.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 38, 135 (1903).
[2]) Bioch. Z. 12, 379 (1908).
[3]) Archiv. f. exper. Pathol. et Therap. 21, 67 (1886), 31 214 1893.

Własności. Kwas mleczny prawoskrętny jest według Jungfleischa i Godchota[1]) ciałem białem krystalicznem o p. t. 25—26°. Zwykle jednak otrzymuje się go w postaci syropu. W parze wodnej ulatniają się tylko ślady. Skręcenie właściwe wynosi $+3{\cdot}5^0$. Kwas mleczny przechowywany nad kw. siarkowym stężonym, albo nawet tylko na suchem powietrzu, łatwo przemienia się w bezwodnik, który skręca silnie w lewo. Podobnie też skręcają w lewo sole i estry. Przy ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozkłada się kwas mleczny na kwas mrówkowy i aldehyd octowy, a z dodatkiem jeszcze dwutlenku ołowiu na aldehyd octowy i bezwodnik węglowy. Pod wpływem pleśni mleczan wapniowy daje kwas propionowy, octowy i n-walerjanowy. Pod wpływem masłowych drożdży Pasteura tworzy się kw. masłowy, propionowy, n-walerjanowy i nieco alkoholu etylowego.

Wykrywanie kwasu mlecznego.

Pragnąc wykryć niżej podanemi metodami kwas mleczny w moczu należy go naprzód wyosobnić. W tym celu nasyca się według Ohlssona mocz (200 cm³) siarczanem amonowym, zakwasza kwasem siarkowym i ekstrahuje alkoholem amylowym. Z wyciągu amylowego wyosabnia się kwas mleczny przez ekstrakcję 20 cm³ 30%-owego roztworu sody. Roztwór w sodzie, zawierający kwas mleczny w postaci soli sodowej może być użyty do wykonania prób.

1) Próba Herzoga i Leisera[2]) polega na działaniu jodu na sól srebrową kwasu mlecznego, przyczem wytwarza się aldehyd octowy według równania:

$$4CH_3CH\,.\,OH\,.\,COOAg + I_2 =$$
$$= CH_3\,.\,CH\,.\,OH\,.\,COOH + CH_3\,.\,CHO + CO_2 + 2AgI.$$

Sól srebrową ogrzewa się do 60° pod chłodnicą zwrotną po dodaniu odpowiedniej ilości jodu, rozpuszczonego w alkoholu, aż do odbarwienia. Chłodnica stoi w związku z dwoma odbieralnikami, w pierwszym znajduje się suchy eter, w drugim

---

[1]) C. r. 140, 719 (1905).

[2]) Monatshefte f. Ch. 22, 357 (1901).

klarowna woda wapienna. Eter wchłania utworzony aldehyd octowy, a woda wapienna CO_2. Obecność aldehydu stwierdza się następnie próbą nitroprusydkową w obecności piperydyny.

2) Kwas mleczny daje pod wpływem podjodynu potasowego jodoform:

$$CH_3 . CH . OH . COOH + 11KOH + 10J =$$
$$= 8H_2O + 7KI + 2K_2CO_3 + CHI_3.$$

jodoform zaś można przemienić w izonitryl.

5 cm³ płynu zawierającego kwas mleczny rozcieńcza się równą objętością wody i silnie alkalizuje wodzianem potasowym, gotuje przez parę minut i dodaje 1—2 cm³ następującego odczynnika: 1 gr. jodu i 0·5 gr. KI rozpuszcza się w 50 cm³ wody, sączy i dodaje 5 gr. metylaminu. Płyn ponownie ogrzewa się do wrzenia. W razie obecności jodoformu, a więc i kwasu mlecznego, zauważyć się da nieznośny zapach karbylaminu (izonitrylu).

3) Reakcja W. M. Fletchera i F. G. Hopkinsa[1]. Do probówki daje się 5 cm³ stężonego kw. siarkowego, 1 kroplę roztworu siarczanu miedziowego i kilka kropli badanego płynu; dobrze zamieszać i wstawić na 1—2 minut do wrzącej kąpieli wodnej, a następnie ochłodzić. Do płynu dodaje się następnie 2—3 kropli roztworu tiofenu w alkoholu (10—20 kropli w 100 cm³ alkoholu). Przy ogrzaniu tej mieszaniny w kąpieli wodnej powstanie silne czerwone zabarwienie, jeżeli płyn zawierał kw. mleczny.

4) Próba Uffelmanna[2]. Kilka cm³ 3%-owego roztworu fenolu zadaje się 1 kroplą 10% roztworu chlorku żelazowego i rozcieńcza błękitny płyn tą samą objętością wody. Pod wpływem kwasu mlecznego zabarwienie przemieni się na żółto-kanarkowe. Reakcja Uffelmanna nie jest bardzo charakterystyczna, gdyż dają ją także kwasy szczawiowy, winny, cytrynowy, jabłkowy, a nawet mrówkowy, benzoesowy, hipurowy i cukry.

5) Próba Boasa. Do 10—15 cm³ badanego roztworu daje się 2—3 cm³ stężonego kwasu siarkowego i szczyptę dwu-

[1]) Journ. of Physiol. 35, 247 (1907).
[2]) Z. f. klin. Medizin 8, 392 (1884).

tlenku manganu. Mieszaninę destyluje się w aparacie, którego rurka zanurzona jest w roztworze jodu. Kwas mleczny utlenia się w tych warunkach na aldehyd, który z jodem daje jodoform.

Ilościowe oznaczenie kwasu mlecznego.

Żadna z dotychczas znanych metod nie posiada dostatecznego stopnia ścisłości. Zakwaszony mocz ekstrahuje się starannie kilkakrotnie eterem, eter odparowuje w zwykłej temperaturze, a pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody i bada według jednej z następujących metod.

a) Metoda Vournasosa[1]). Badany płyn (nie więcej jak około 10 cm³) zadaje się w retortce 15 cm³ wodnego roztworu KOH i 0·5 gr. jodu, i bardzo powoli oddestylowywa $^7/_{10}$ całej objętości. Przedestylowany jodoform chwyta się w dobrze chłodzonym odbieralniku i oznacza miareczkowo. W tym celu rozcieńcza się przekrop 50 cm³ wody, dodaje tyleż 10% alkoholowego rozczynu KOH i miareczkuje po zupełnem rozpuszczeniu i zakwaszeniu kwasem azotowym zapomocą $\frac{n}{10}$ roztworu $AgNO_3$. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ odpowiada 0·0029 gr. kw. mlecznego.

b) Metoda Paesslera[2]) polega na utlenieniu w roztworze kwaśnym dwuchromianem potasowym. Może ona być stosowaną tylko w tych przypadkach, gdy kwasowi mlecznemu nie towarzyszą inne ciała redukcyjne. Płyn badany zadaje się w kolbce Erlenmeyera 10 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego i 25 cm³ $\frac{n}{2}$ roztworu $K_2Cr_2O_7$ i ogrzewa do wrzenia w ciągu 1 godz. pod chłodnicą zwrotną. Następnie oznacza się nadmiar $K_2Cr_2O_7$ jodometrycznie. 1 cm³ $\frac{n}{2}$ $K_2Cr_2O_7$ odpowiada 0·01127 gr. kw. mlecznego. Reakcja odbywa się według równania:

$$3CH_3.CH.OH.COOH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 11H_2O + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3.COOH + 3CO_2.$$

c) Polecenia godną jest metoda Boasa[3]) polegająca na przemianie kwasu mlecznego w aldehyd octowy pod wpływem dwutlenku manganowego i kwasu siarkowego i oznaczeniu ilościowem aldehydu:

---

[1]) Z. f. angew. Ch. 1902, 172.

[2]) Deutsche Gerberzeitung 1907, Nr. 232, 234.

[3]) Deutsche med. Wochenschrift 19, 940 (1893).

$$CH_3 . CH(OH)COOH + MnO_2 + H_2SO_4 =$$
$$= 2H_2O + MnSO_4 + CO_2 + CH_3 . CHO.$$

Ekstrakt eterowy moczu umieszcza się w kolbce destylacyjnej zaopatrzonej w korek z podwójnym otworem. Przez pierwszy otwór prowadzi rurka szklanna do chłodnicy, przez drugi krótsza rurka zamknięta rurką gutaperkową i ściskaczem, przez którą można puścić prąd powietrza przy końcu destylacji. Oddestylowywa się $^4/_5$ objętości płynu w retorcie, a przekrop zadaje 20 cm^3 roztworu jodu i 20 cm^3 roztworu KOH. Całość pozostawia się po dobrem wykłóceniu kilka minut w spokoju, zadaje 20 cm^3 kwasu solnego i miareczkuje nadmiar jodu roztworem arseninowym. 1 cm^3 $\frac{n}{10}$ roztworu jodu odpowiada 0·003388 gr. kw. mlecznego. Potrzebne odczynniki mają koncentracje następujące: roztwory jodu i arseninu sodowego są $\frac{n}{10}$. Kwas solny ma mieć ciężar właściwy 1·018. Ług potasowy: 56 gr. KOH w 1 l. wody. Jako wskaźnika używa się oczywiście roztworu skrobi.

Do wyosobnienia kw. mlecznego najczęściej praktykowaną bywa metoda, która służy do przerobu większych ilości moczu. Mocz zakwasza się kw. siarkowym lub fosforowym i następnie gruntownie ekstrahuje eterem, najlepiej w odpowiednim aparacie ekstrakcyjnym. Po odparowaniu eteru otrzymuje się mieszaninę kw. szczawiowego, hipurowego, ciał szeregu aromatycznego i alifatycznego oraz kwasu mlecznego. Znaczną część zanieczyszczających ciał barwnych usuwa się, gotując z tlenkiem ołowiawym lub węglanem ołowiawym, przyczem jednocześnie usuwa się część chlorków. Sączy się na gorąco, odparowywa do sucha i ekstrahuje gorącym alkoholem, który nie rozpuści większości zanieczyszczeń. Wyciąg alkoholowy odparowywa się, a pozostałość po rozpuszczeniu w wodzie traktuje siarkowodorem. Przesącz od PbS ogrzewa się przez pewien czas w celu usunięcia siarkowodoru, a następnie gotuje z węglanem cynkowym. Przesączony płyn koncentruje się na kąpieli wodnej i odstawia do krystalizacji. Kryształki wydzielone po 24—48 godzinach odsącza się na pompie i płócze małą ilością alkoholu. Pierwszy płyn pokrystaliczny daje zwykle po zadaniu alkoholem jeszcze nieco kryształów.

Neuberg zaleca przed ekstrakcją eterem dodać do każdego litra moczu 300 gr. proszkowanego siarczanu amonowego.

Niewiadomo czy obok prawoskrętnego kwasu mlecznego znajduje się w moczu także lewoskrętna odmiana, względnie czy spotyka się kwas racemiczny. Reakcje i własności tego kwasu są całkiem podobne do prawoskrętnej odmiany. Także metody wyosobnienia i oznaczania ilościowego są analogiczne.

c) Kwas l-β-hydroksymasłowy $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . COOH$.

Kwas ten wraz acetonem i kwasem acetylooctowym stanowi grupę t. zw. ciał acetonowych anormalnych moczów. Kwas β-hydroksymasłowy występuje wraz z acetonem i kwasem acetylooctowym w ciężkich przypadkach cukrzycy i niektórych chorób zakaźnych i spowodowanych brakiem witaminów, jak w szkorbucie, dalej przy głodzie, raku, w stanach charłactwa i przy jednostronnej diecie tłuszczowej. Magnus-Levy[1]) znalazł w moczu z jednej doby w jednym przypadku 119 gr. kw. β-hydroksymasłowego obok 23·6 gr. kw. acetylooctowego. Kwas ten może być obecny nawet w tych przypadkach, gdy acetonu i kw. acetylooctowego mocz nie zawiera. Kwas hydroksymasłowy związany jest zwykle w moczu z amonjakiem, dlatego też mocze takie są bogate w amonjak.

Normalne mocze zawierają tylko ślady kwasu β-hydroksymasłowego. Rozmyślnie wprowadzony do normalnego organizmu kwas β-hydroksymasłowy ulega prawie całkowitemu spaleniu. Człowiek n. p. spalił w zupełności 20 gr. Pies o wadze 3 kg nie mógł spalić w zupełności 8 gr.; gdy podano 12 gr. odnaleziono 2·1 gr. w moczu. Królik wagi 3 kg spalił 7 gr. kwasu w zupełności. Racemiczna forma kwasu β-hydroksymasłowego wytwarza się w ciele zwierzęcem przez redukcję kwasu acetylooctowego.

---

[1]) Archiv. für exper. Pathol. u. Pharmakol. 42, 149 (1894); 45, 389 (1901).

[2]) Porównaj zwłaszcza E. Friedmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 11, 202 (1908).

Wyosobnienie kw. β-hydroksymasłowego z moczu.

Według E. Fischera i H. Scheiblera[1]) postępuje się w następujący sposób: świeży mocz (1 litr) zadaje się 300 do 400 gr. siarczanu amonowego i 100—150 cm³ kwasu siarkowego 20%, i następnie ekstrahuje gruntownie eterem. Zależnie od ilości kwasu hydroksymasłowego ekstrakcja trwa 24—72 godzin. Wyciąg eterowy sączy się i odparowywa. 25 gr. uzyskanego ekstraktu miesza się z 125 cm³ alkoholu metylowego i nasyca chlorowodorem, jednocześnie chłodząc lodem. Po 24 godzinach odparowuje się płyn w temp. 20°—25° pod ciśnieniem 15—20 mm, dobrze chłodząc odbieralnik. Pozostałość rozcieńcza się, dodając podwójną objętość eteru, usuwa wodnisty płyn, eterowy roztwór suszy w ciągu 12 godzin nad wyżarzonym siarczanem sodowym i odparowywa eter pod zmniejszonem ciśnieniem. Pozostałość poddaje się następnie destylacji pod ciśnieniem zmniejszonem (kąpiel 85°). Pod ciśnieniem 13 mm między 66—70° destyluje się utworzony ester metylowy w postaci zielonkowatego płynu. Suszy się go znów siarczanem sodowym i dodaje nieco węglanu srebrowego, wreszcie poddaje jeszcze raz destylacji. Pod ciśnieniem 13 mm destyluje się czysty ester l-β-hydroksymasłowego kwasu w temp. 67—68·5°. Siła skręcenia $[\alpha]_D^{20} = -21{\cdot}09^\circ$.

W celu otrzymania wolnego kwasu dodaje się do każdego grama estru metylowego 25·5 cm³ alkohol. $\frac{n}{2}$ NaOH i pozostawia na 12 godzin w spokoju. Następnie dodaje się 4·25 cm³ n H_2SO_4, sączy od wydzielonego siarczanu sodowego i odparowuje przesącz. Otrzymuje się w ten sposób sól sodową kwasu β-hydroksymasłowego, którą w celu usunięcia śladów wody odparowywa się kilkakrotnie z czystym absol. alkoholem. Wreszcie rozpuszcza się całość we wrzącym alkoholu, koncentruje do 5 cm³ i strąca czystą sól przez dodanie 20 cm³ eteru w postaci galaretowatego osadu. Z czystej soli można otrzymać wolny kwas, zakwaszając ją kwasem siarkowym i ekstrahując eterem.

Własności. Kwas l-β-hydroksymasłowy krystalizuje się w przezroczystych płytkach o p. t. 49—50°. W razie obecności minimalnych zanieczyszczeń otrzymuje się go w postaci gęstego

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 42, 1221 (1904).

syropu. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu, alkoholu metylowym, acetonie, eterze i octanie etylowym; nie rozpuszcza się w benzenie i ligroinie. $[\alpha]_D^{17-22} = -24{\cdot}12^0$ [1]). Sole potasowcowe skręcają słabiej aniżeli wolny kwas, obecność octanu ołowiawego powiększa natomiast znacznie siłę skręcania (prawie podwaja).

W przeciwstawieniu do wielu składników moczu kwas β-hydroksymasłowy nie strąca się przez octan ołowiawy nawet w obecności amonjaku.

Przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym kwas β-hydroksymasłowy traci cząsteczkę wody i przemienia się w kwas krotonowy (p. t. 72⁰):

$$CH_3.CH(OH).CH_2.COOH = H_2O + CH_3.CH:CH.COOH.$$

Ten sam rozkład, choć w mniejszym stopniu, zachodzi przy gotowaniu wodnych roztworów kwasów β-hydroksymasłowego.

Woda utleniona przemienia kw. β-hydroksymasłowy w kw. acetylooctowy i aceton, oprócz tego tworzą się w małych ilościach kw. mrówkowy, octowy i aldehyd octowy.

Wykrywanie kwasu β-hydroksymasłowego.

Na czynności optycznej tego kwasu w celach analitycznych z rozmaitych względów opierać się nie można.

Do najczęściej stosowanych prób należą:

1. Próba Blacka[2]) opiera się na przemianie kwasu β-hydroksymasłowego w kwas acetylooctowy pod wpływem wody utlenionej w obecności soli żelazawych i żelazowych.

10—20 cm^3 moczu odparowywa się do objętości 2—4 cm^3; kwas acetylooctowy, pierwotnie ewentualnie w moczu obecny, rozkłada się przytem w zupełności na CO_2 i aceton, który się ulatnia. Pozostałość zakwasza się stężonym kwasem solnym i miesza z gipsem w celu wytworzenia gęstej zawiesiny. Po ochłodzeniu otrzymuje się masę twardą, którą się proszkuje i dwukrotnie ekstrahuje eterem, wyciąg eterowy odparowuje

---

[1]) Syntetycznie otrzymany kwas dał $[\alpha]_D^{20} = 24{\cdot}8^0$; por. Mc. Kenzie Journ. Chem. Soc. 81, 1402 (1902).

[2]) Journ. of biol. Ch. 5, 207 (1908).

pozostałość rozpuszcza w eterze, zobojętnia przez dodanie węglanu barowego i wreszcie zadaje 2—3 kroplami wody utlenionej 3%-wej. Jeżeli teraz dodamy kilka kropli 5%-ego roztworu chlorku żelazowego, zawierającego nieco $FeSO_4$, wówczas, w razie obecności kwasu acetylooctowego powstanie zabarwienie czerwone. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby odczyn płynu był obojętny i aby nie używać nadmiaru wody utlenionej i chlorku żelazowego.

Niekiedy mocz zawiera oprócz kw. β-hydroksymasłowego substancje, które uniemożliwiają wynik dodatni próby Blacka. Wypadnie ona jednak dodatnio przy użyciu większych ilości moczu, n. p. 100 cm³.

2. Próba polegająca na przemianie w kwas krotonowy. Mocz zakwaszony ekstrahuje się eterem, eter odparowuje, a pozostałość rozpuszcza się w takiej ilości stężonego kwasu siarkowego, aby ilość H_2SO_4 wynosiła 50—55%. Roztwór ten poddaje się następnie destylacji. Wytworzony kwas krotonowy znajduje się już w pierwszych przedestylowanych centymetrach kubicznych płynu i po ochłodzeniu przekropu mieszanką chłodzącą wydziela się często w kryształkach. Jeżeli wydzielenie kryształków nie nastąpi, wtedy należy przekrop wyciągnąć kilkakrotnie eterem, eterowe wyciągi połączyć i w temp. zwyczajnej odparować. Oznaczenie punktu topliwości rozstrzygnie, czy mamy do czynienia z kwasem krotonowym czy benzoesowym. Pierwszy topi się w temp. 72°, a drugi 121°. Oprócz tego do identyfikacji można posługiwać się roztworem bromu, który pod wpływem kwasu krotonowego, ale nie benzoesowego, ulega odbarwieniu, przyczem powstaje kwas dwubromomasłowy:

$$CH_3 . CHBr . CHBr . COOH.$$

Ilościowe oznaczenie kwasu β-hydroksymasłowego.

a) Metoda polarymetryczna. Magnus-Levy[1]) daje przepis następujący. 100 cm³ moczu zadaje się 30—40 gr. proszkowanego siarczanu amonowego i 10—15 cm³ kw. siarkowego 20%-ego i ekstrahuje w odpowiednim aparacie eterem. Ekstrakcja trwa od 24—72 godzin i postęp jej musi być kontrolo-

[1]) Archiv. f. Pathol & Pharmakol. 45, 389 (1901).

wany. W tym celu płyn eterowy uzyskany po pierwszych 24 godzinach sączy się do szerokiej szklanki i odparowywa eter na wolnem powietrzu. Otrzymana pozostałość przedstawiać będzie syrop, w którym spostrzec się dadzą zwykle kryształki kwasu hipurowego. Dodaje się 8—16 cm³ wody, która spowoduje zmętnienie lub wydzielenie oleistych kropli, które po 12 do 24 godzinach ulegną krystalizacji. Płyn odlewa się od kryształków do małego cylindra miarowego, popłókuje kryształki wodą i uzupełnia objętość płynu wodą do 10 lub 20 cm³. W celu wyjaśnienia mętnego często płynu dodaje się szczyptę ziemi okrzemkowej i następnie bada go polarymetrycznie. Jeżeli ekstrakt drugi lub trzeci w ten sposób przerobiony nie wykaże skręcenia płaszczyzny polaryzacji w stronę lewą, można uważać ekstrakcję za ukończoną. Połączone wodne roztwory eterowych ekstraktów w powyżej opisany sposób otrzymane, są zazwyczaj tak mało zabarwione, że mogą być natychmiast badane w 2-decymetrowej rurce polarymetru. Jeżeli pomiary polarymetryczne wykonywa się w zwykłym sacharymetrze, wówczas wartości odczytane w aparacie należy pomnożyć przez spółczynnik 2·12, aby otrzymać procentową zawartość kwasu β-hydroksymasłowego, gdyż siła skręcenia czystego kwasu β-hydroksymasłowego jest 2·12 razy mniejsza, niż cukru gronowego $\left(\frac{52{\cdot}5}{24{\cdot}8} = 2{\cdot}12\right)$.

O. F. Black modyfikuje powyższą metodę o tyle, iż miesza mocz odparowany z gipsem i otrzymuje masę, którą można dogodnie ekstrahować w aparacie Soxhleta. Dalsze postępowanie z ekstraktem eterowym jak wyżej.

b) Metoda oksydacyjna Shaffera[1]) polega na przemianie β-hydroksymasłowego kwasu w aceton i CO_2 pod wpływem dwuchromianu potasowego.

25—250 cm³ moczu, zależnie od przypuszczalnej zawartości β-hydroksymasłowego kwasu, zadaje się w cylindrze miarowym octanem ołowiawym i amonjakiem tak długo, jak powstaje osad. Płyn uzupełnia się wodą do 500 cm³. Następnie się sączy i 200 cm³ przesączu rozcieńcza do 500 cm³, dodaje 15 cm³ stężonego kwasu siarkowego, nieco talku (łojku) i destyluje. Pod-

[1]) Journ. of biol. Ch. 5, 211 (1908).

czas destylacji należy uzupełniać ubywającą przez parowanie wodę. Przekrop o objętości 250 cm³ zawiera aceton pierwotnie w moczu obecny, jak również wytworzony na skutek rozkładu kwasu acetylooctowego i kwasy tłuszczowe lotne. Pozostałość w kolbce destylacyjnej zadaje się stopniowo przez mały rozdzielacz 400—600 cm³ roztworu 0·1—0·5% dwuchromianu potasowego i oddestylowywa 500 cm³. Destylat ten zadaje się 20 cm³ 3% roztworu H_2O_2 i destyluje ponownie w celu uzyskania 300 cm³ przekropu, w którym oznacza się aceton miareczkując jodem i tiosiarczanem w sposób niżej opisany.

c) Oznaczenie w postaci α-krotonowego kwasu według Darmstädtera[1]). 100 cm³ moczu alkalizuje się słabo węglanem sodowym i odparowuje na kąpieli wodnej do sucha. Pozostałość umieszcza się w kolbce destylacyjnej wraz z 150 do 200 cm³ kw. siarkowego 50—55%-go. Naprzód ogrzewa się słabo, potem coraz silniej, jednocześnie uzupełniając parującą wodę. Destyluje się tak długo, aż w odbieralniku zbierze się 300—350 cm³, co trwa 2—2½ godzin. Przekrop wykłóca się 2—3-krotnie eterem, a eterowy wyciąg odparowywa. Pozostałość ogrzewa się następnie w ciągu kilku minut na kąpieli piaskowej do 150—160° w celu usunięcia lotnych kwasów tłuszczowych, wyciąga po ochłodzeniu 50-ma kubicznemi centymetrami wody, sączy i miareczkuje przesącz zawierający kwas krotonowy $\frac{n}{10}$ ługiem sodowym, posługując się fenoloftaleinem jako wskaźnikiem; 100 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH odpowiada 0·86 gr. kw. krotonowego, ilość zaś kw. krotonowego pomnożona przez 1·21 daje ilość kwasu β-hydroksymasłowego.

Shindo[2]) zmodyfikował powyższą metodę w ten sposób, że zamiast miareczkowania ługiem sodowym, stosuje miareczkowanie bromem, dzięki czemu pomija usuwanie wolnych kwasów tłuszczowych ogrzewaniem do 150°, co jest powodem błędów metody Darmstädtera. Wyosobnienie kwasu krotonowego odbywa się dokładnie tak jak w metodzie ostatnio wspomnianego. Mieszaninę kwasu krotonowego i lotnych kwasów tłuszczowych zakwasza się kwasem solnym i zadaje od-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 37, 355 (1903).

[2]) Über die quantitative Bestimmung der β-Oxybuttersäure im Harn. Inaug. Dissert. München 1907.

mierzoną ilością wody bromowej, której miano oznaczono jodkiem potasowym i tiosiarczanem sodowym. Płyn pozostawia się w spokoju w ciągu 10 minut, przyczem barwa żółta nie powinna znikać. W razie potrzeby należy dodać więcej wody bromowej. Następnie oznacza się niezużyty brom, miareczkując po dodaniu jodku potasowego tiosiarczanem sodowym. Ponieważ 1 cząsteczka kw. krotonowego wchłania 2 atomy bromu, czyli 86 gr. kw. krotonowego odpowiada 2 litrom n-$Na_2S_2O_3$, więc 1 cm³ $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ odpowiada $\frac{86}{20000} = 0{\cdot}0043$ gr. krotonowego kwasu $= 0{\cdot}0052$ gr. hydroksymasłowego.

e) Metoda Ohlssona, która cieszy się szczególniejszem uznaniem polega na ekstrakcji kwasu β-hydroksymasłowego estrem etylowym kwasu octowego.

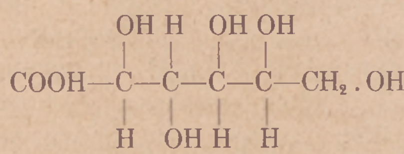
200 cm³ moczu zadaje się 100 gr. siarczanu amonowego i 25 cm³ 20%-owego kwasu siarkowego. Po rozpuszczeniu się soli notuje się objętość płynu i sączy. 275 cm³ przesączu wlewa się do rozdzielacza o pojemności 600 cm³, dodaje 275 cm³ estru etylowego kw. octowego i wykłóca płyn w ciągu $\frac{1}{2}$—1 minuty. Po krótkiem staniu mieszaniny odpuszcza się ester do drugiego rozdzielacza, zawierającego 25 cm³ 30%-owego roztworu sody. Przy kłóceniu płynów kwas β-hydroksymasłowy rozpuści się w roztworze sodowym w postaci soli sodowej; ten ostatni roztwór odpuszcza się do cylindra miarowego o pojemności 50 cm³, a pozostałym estrem ponownie wykłóca mocz. Po 5-iu ekstrakcjach otrzymuje się w roztworze sodowym 90 do 95% kwasu β-hydroksymasłowego obecnego w moczu. Roztwór sodowy znajdujący się w cylindrze miarowym zakwasza się bardzo ostrożnie kwasem 20%-wym siarkowym i dopełnia do 50 cm³ wodą. Gdyby płyn był silnie zabarwiony, to go należy kłócić z węglem kostnym, który jednak zaadsorbuje około 5% kwasu, a następnie badać w aparacie polaryzacyjnym.

C) Dwu i wielohydroksylowane kwasy alifatyczne.

Ciał tych dotychczas nie spotkano ani w normalnych ani w patologicznych moczach, stwierdzono tylko, że kwasy te rozmyślnie wprowadzone do ustroju zjawiają się w moczu w po-

staci niezmienionej, niektóre zaś, jak kwas glicerynowy, $CH_2.OH.CH.OH.COOH$, ulegają przytem całkowitemu spaleniu.

Temu samemu losowi ulega kwas d-glikonowy:



D) Kwasy dwukarbonowe.

a) Kwas szczawiowy COOH—COOH.

Szczawiany stale występują w moczu. W przypadkach wzmożonej produkcji szczawianów mówimy o oksalurji.

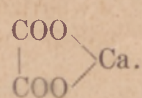
Przypuszcza się, że kwas szczawiowy moczu jest w związku z wapniem lub magnezem. Część szczawianu wapnia znajduje się w osadzie moczowym, atoli z ilości szczawianu nie można sądzić o wzmożonej produkcji tego kwasu, gdyż wydzielenie szczawianów w postaci nierozpuszczalnej zależy od rozmaitych czynnikow fizyczno-chemicznych.

W normalnych warunkach organizm wydziela od 0·015 gr. do 0·020 gr. kw. szczawiowego na dobę.

Własności. Kwas szczawiowy krystalizuje się z dwiema cząsteczkami wody w postaci jednoskośnych pryzmatów, łatwo rozpuszczalnych w wodzie i alkoholu, trudno rozpuszczalnych w eterze. Przy prędkiem ogrzewaniu topi się w temp. 101°. Dłuższe ogrzewanie powoduje odwodnienie kryształów; bezwodny kwas topi się w temp. 189°.

Pod wpływem gorącego stężonego kw. siarkowego rozkłada się na wodę, bezwodnik węglowy i tlenek węglowy $(COOH)_2 = H_2O + CO + CO_2$. Nadmanganian potasowy w roztworze kw. siarkowego w temp. 40° utlenia go natychmiast na bezwodnik węglowy.

Charakterystyczne jest zachowanie się kw. szczawiowego do rozpuszczalnych soli wapnia; przy zetknięciu się z niemi wytwarza się trudno rozpuszczalny szczawian wapniowy:



Ilościowe oznaczenie kw. szczawiowego w moczu.

1) *Metoda Salkowskiego*[1]. 500 cm³ świeżego moczu odparowuje się do $^1/_3$ objętości i dodaje po ochłodzeniu masy 20 cm³ kw. solnego (cięż. wł. 1·12). Następnie kłóci się całość w rozdzielaczu trzykrotnie 200 cm³ mieszaniny złożonej z 10 objętości eteru i 1 objętości alkoholu. Wyciągi eterowe sączy się przez suchy filter, zadaje małą ilością wody i destyluje. Pozostałość, zawierającą nieco alkoholu, umieszcza się w miseczce na kąpieli wodnej, zadaje małą ilością wody, aby przeciwdziałać tworzeniu się estru szczawiowego i odparowywa do objętości 20 cm³. Teraz się sączy i przemywa sączek dwukrotnie wodą. Przesącz alkalizuje się słabo amonjakiem, zadaje 2—3 cm³ 10%-go roztworu chlorku wapniowego i zakwasza kwasem octowym. Wydzielony szczawian wapniowy sączy się po 12—24 godzinach, i przemienia przez prażenie w tyglu platynowym w CaO, z wagi którego oblicza się kwas szczawiowy.

Jeżeli nie chodzi o większą dokładność, a natomiast o szybkie rezultaty, wówczas wydzielony szczawian wapniowy oznaczyć można miareczkowo. W tym celu rozpuszcza się szczawian wapniowy w nadmiarze rozcieńczonego kwasu siarkowego, rozcieńcza w kolbce do 300 cm³ i miareczkuje $\frac{n}{10}$ roztworem $KMnO_4$, ogrzewając płyn do 50°.

Kwas siarkowy uwalnia naprzód kwas szczawiowy, a następnie nadmanganian spala go według następującego równania:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$
$$= K_2SO_4 + 8H_2O + 2MnSO_4 + 10CO_2.$$

1 cm³ $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ odpowiada 0·0045 gr. kw. szczawiowego. Zważyć jeszcze należy, że przy zbyt silnem odparowaniu moczu część kwasu szczawiowego może przemienić się, reagując z mocznikiem, w kwas oksalurowy, który jest trudno rozpuszczalny w eterze:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2\diagdown \\ \\ NH_2\diagup \end{array} CO = H_2O + \begin{array}{l} CO{-}NHCONH_2 \\ | \\ COOH \end{array}.$$

[1]) Z. f. physiol. Ch 29, 437 (1900).

2) Metoda Autenrietha-Bartha-McLeana. 500 cm^3 moczu zadaje się amonjakiem i chlorkiem wapniowym i zagęszcza nie filtrując do konsystencji cienkiego syropu. Następnie strąca się dużym nadmiarem alkoholu. Osad utworzony zbiera się na sączku, przemywa alkoholem i eterem i rozpuszcza w 30 cm^3 15%-owego kwasu solnego. Roztwór umieszcza się w rozdzielaczu i wykłóca 4—5-krotnie 150—200 cm^3 eteru, zawierającego 3% alkoholu. Po godzinnem staniu sączy się ekstrakt eterowy przez suchy sączek i destyluje po dodaniu 5 cm^3 wody (która przeciwdziała utworzeniu się estru dwuetylowego kw. szczawiowego); pozostać ma 3—5 cm^3 płynu. Pozostałość tę zadaje się chlorkiem wapniowym i silnie alkalizuje amonjakiem. Po 24 godzinach sączy się osad i przemywa aż do zniknięcia reakcji chlorowej. Sączek umieszcza się następnie w szklance, zadaje 20—30 cm^3 10% kwasu siarkowego, ogrzewa do 50° i miareczkuje $^1/_{10}$ *n* nadmanganianem potasowym. 1 cm^3 nadmanganianu odpowiada 4·5 mg kw. szczawiowego. Pragnąc uzyskać rezultaty zupełnie pewne, należy szczawian przed miareczkowaniem jeszcze raz rozpuścić w kwasie azotowym i znów strącić amonjakiem.

b) Kwas bursztynowy $COOH.CH_2.CH_2.COOH$.

Według szeregu badaczów[1]) kwas bursztynowy znajduje się w normalnym moczu. Twierdzeniom tym przeczy jedynie Salkowski[2]). Stwierdzono też, że kwas ten wprowadzony do organizmu *per os* ulega całkowitemu spaleniu.

Metodę, zapomocą której może się udać wyosobnienie kwasu bursztynowego, podał Salkowski. Mocz strąca się wodą barową, nadmiar baru usuwa przez działanie kwasu siarkowego, a przesącz od $BaSO_4$ koncentruje. Pozostałość ekstrahuje się eterem, ekstrakt odparowywa, a następnie kilkakrotnie krystalizuje w eterze. W celu oddzielenia od kwasu szczawiowego traktuje się w kwaśnym roztworze nadmanganianem potasowym, który przy krótkiem działaniu nie atakuje kwasu bursztynowego.

[1]) Meissner i Jolly, R. Koch, Meissner i Shephard.
[2]) Archiv f. d. ges. Physiol. 2, 367 (1869); 4, 95 (1871).

Kwas bursztynowy krystalizuje się w jednoskośnych pryzmatach o p. t. 183—185°; wre w 250°, przemieniając się w bezwodnik:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\qquad \rangle O. \\ CH_2-CO \end{array}$$

Do dość wrażliwych reakcyj kw. bursztynowego należy t. zw. pyrrolowa. Kwas przemienia się w sól amonową, którą następnie destyluje się z pyłkiem cynkowym; wytwarza się pyrrol, który zdradza się czerwonem zabarwieniem, powodowanem na trzasce żywicznej, zwilżonej kwasem solnym:

$$\begin{array}{l} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COONH_4 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\qquad \rangle NH \\ CH_2-CO \end{array} + 2Zn =$$

$$= 2ZnO + \begin{array}{l} CH=CH \\ | \qquad\qquad \rangle NH. \\ CH=CH \end{array}$$

O innych kwasach dwukarbonowych, także hydroksylowanych, nie mamy dotychczas pewnych informacyj, czy występują w moczach normalnych lub też anormalnych.

E) Kwas glicerynofosforowy.

Niema wątpliwości, że pewna ilość fosforu znajduje się w moczu w t. zw. organicznem połączeniu, nie posiadamy natomiast zupełnie pewnych danych, któreby przemawiały za obecnością kwasu glicerynofosforowego. Jedynie badania Sotniczewskiego[1]) i Bülowa[2]) przemawiają za tem, wymagają jednak potwierdzenia. Według wspomnianych badaczów wyosobnienie kwasu gliceryno-fosforowego z moczu uskutecznia się w sposób następujący: 10 litrów moczu strąca się mieszaniną chlorku wapniowego i tlenku wapnia, sączy i koncentruje. Pozostałość ekstrahuje się kilkakrotnie wrzącym alkoholem. Część nierozpuszczalną w alkoholu rozpuszcza się w wodzie i ponownie uwalnia od fosforanów nieorganicznych przez strącenie mieszanką magnezową. Przesącz od strątu dawał po hy-

[1]) Z. f. physiol Ch, 4, 214 (1880).
[2]) Archiv. f. d. ges. Physiol 57, 89, (1894).

drolizowaniu wrzącym kwasem siarkowym kwas fosforowy, którego obecność dała się wykazać zwykłemi środkami n. p. przez strącenie w amonjakalnym roztworze mieszanką magnezową. Przesącz od osadu magnezowego pozostawił po odparowaniu syrop, który zachowywał się jak gliceryna, między innemi mógł być przemieniony w akroleinę.

7. Tłuszcze w moczu.

Normalny mocz jest wolny od tłuszczu, albo zawiera go tylko ślady. W anormalnych przypadkach (lipurja, chylurja) ilość tłuszczu może być pokaźna, od 0·1—1·2%. Tłuszcz zjawia się w moczach w postaci kropli pływających na powierzchni, albo też stanowi mleczną emulsję, lub konkrementy tłuszczowe i igły krystaliczne. Niekiedy występuje też jako składnik komórek bogatych w tłuszcz.

Dobrą metodę do oznaczenia tłuszczu w postaci kw. tłuszczowych w moczu podał S. Kakiuchi[1]). 50 cm^3 moczu (także zawierającego białko) umieszcza się w szklance o pojemności 200 cm^3, dodaje 14 cm^3 ługu sodowego o ciężarze właściwym 1·5 i umieszcza na przeciąg dwu godzin na wrzącej kąpieli wodnej. Po ochłodzeniu płynu wlewa się go do rozdzielacza, dodaje ostrożnie 30 cm^3 stężonego kwasu solnego i ochładza. Po przyjęciu przez płyn temperatury otaczającego powietrza dodaje się 70 cm^3 eteru, kłóci i odpuszcza dolną warstwę wodnistą. Rozdzielacz popłókuje się małą ilością eteru, którą łączy się z główną ilością ekstraktu. Płyn wodnisty kłóci się ponownie 50 cm^3 eteru i ekstrakt ten łączy z poprzednim. Ekstrakt eterowy w końcu odparowywa się, a pozostałość suszy w ciągu dwóch godzin w temp. 50° i polewa w stanie ciepłym eterem naftowym. Po godzinnem staniu sączy się przez azbest do ważonej miseczki platynowej o pojemności 80—100 cm^3 i odparowywa eter naftowy. Miseczkę platynową wraz z pozostałością umieszcza się następnie w aparacie próżniowym i pozostawia na przeciąg 3 godzin na wrzącej kąpieli wodnej pod ciśnieniem 30—40 mm. Potem daje się miseczkę do próżniowego eksykatora nad chlorek wapniowy i waży po ochłodzeniu.

---

[1]) Biochem. Z. 32, 136 (1911).

W chylurji mocz zawiera oprócz tłuszczu także ciała białkowe. Wykrycie i utożsamienie tłuszczu nie robi trudności. Mocz ekstrahuje się eterem, ligroiną, benzenem lub chloroformem, odparowywa rozpuszczalnik, a pozostałość ogrzewa z dwusiarczanem potasowym lub kwasem borowym, przyczem w razie obecności tłuszczu zauważyć się da przykry, silny zapach akroleiny.

8. Aldehydy i ketony.

Z wyjątkiem aldoz, o których szczegółowa mowa niżej, w moczu nie znaleziono aldehydów, natomiast w anormalnych moczach keton, mianowicie aceton.

a) Aceton $CH_3 . CO . CH_3$.

Aceton wykrył w moczu diabetycznym w r. 1857 Petters[1]). Prawdopodobnie pochodzi on całkowicie z rozkładu kwasu acetylooctowego, związku bardzo mało trwałego. Niektórzy nie uznają skutkiem tego wcale acetonurji, a tylko diaceturję (t. j. wydzielenie kwasu acetylooctowego). Chemicznie, jak również fizjologicznie wszystkie t. zw. ciała acetonowe stoją w ścisłym związku. Kwas β-hydroksymasłowy daje przy utlenieniu kwas acetylooctowy, który przez redukcję odtwarza poprzedni, a tracąc bezwodnik węglowy, daje aceton:

$$CH_3 . CH . OH . CH_2 . COOH$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH \rightarrow CH_3 . CO . CH_3 + CO_2.$$

Mocz normalny według Jakscha[2]) także zawiera aceton, dzienna jego produkcja nie przekracza jednak 0·01 gr. Według Rosenfelda[3]) ilości większe niż 0·015 gr. należy uważać za anormalne. W ciężkich przypadkach cukrzycy zauważono 55·8 gr. dziennie, zwykle jednak bywa mniej.

Jako ciała macierzyste acetonu i ciał acetonowych wogóle uważa się obecnie głównie tłuszcze.

Własności. Aceton jest płynem bezbarwnym o przy-

---

[1]) Prager Vierteljahrschr. **55**, 81 (1857).
[2]) Z. f. physiol. Ch. **6**, 541 (1882).
[3]) Centralbl. f. inn. Medizin **1895**, 1233

jemnym, aromatycznym zapachu i wrzącym w 56·5°, mieszającym się z wodą, alkoholem, eterem we wszelkich stosunkach. Z wodnego rozczynu można go wydzielić przez dodanie chlorku wapniowego. Pod wpływem kwasu chromowego utlenia się na kwas octowy i mrówkowy, rozcieńczony zaś kwas azotowy, działając przez dłuższy czas (kilka tygodni), wytwarza hydroksyizomasłowy kwas, kwas szczawiowy, węglowy, cyjanowodorowy i octowy. Przy destylacji acetonu z chlorkiem wapna wytwarza się chloroform; brom i KOH dają bromoform, a jod i KOH jodoform. Ług sodowy, dodany do mieszaniny acetonu i ortonitrobenzoesowego aldehydu, daje indygotynę:

$$2C_6H_4(NO_2)CHO + 2CH_3COCH_3 =$$
$$= C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3 . COOH + 2H_2O.$$

Z dwusiarczynem sodowym, hydroksylaminem i fenilohydrazynem aceton reaguje na podobieństwo wszystkich ketonów, Związek z dwusiarczynem sodowym, o budowie:

$$(CH_3)_2 : C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}$$

wytwarza się, gdy aceton zetknie się ze stężonym roztworem dwusiarczynu. Blaszki perłowej barwy, rozpuszczalne w wodzie, trudno w alkoholu. Ketoksym $(CH_3)_2 . C : NOH$ wytwarza się przy działaniu wodnego roztworu hydroksylaminu na aceton. Bezbarwne pryzmaty o punkcie topliwości 59; punkt wrzenia 135°. Ulatnia się łatwo nawet w temperaturze zwykłej. Zapachem przypomina chloral. W wodzie i organicznych rozpuszczalnikach rozpuszcza się łatwo. Z bromem daje bromonitrozopropan $(CH_3)_2 . C\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown Br \end{matrix}$, którego roztwór eterowy ma zabarwienie błękitne. Reakcja ta może służyć do wykrywania acetonu.

Fenilohydrazon $(CH_3)_2 . C . N . NHC_6H_5$ powstaje przez działanie fenilohydrazynu na aceton. Jest to olej krzepnący w niskich temperaturach; krystaliczny topi się dopiero w temp. 42°. Pod wpływem ciepłego kwasu solnego rozszczepia się na aceton i fenilohydrazyn. Charakterystyczny jest para-nitro-fenilohydrazon o p. t. 148—148·5°. Pod wpływem alkoholowego KOH zabarwia się na czerwono-fioletowo.

Wykrywanie acetonu.

Cały szereg reakcyj acetonu może być wyzyskany w celach analitycznych. Dla pewności wykonywa się kilka z następujących:

1) Próba jodoformowa Liebena[1]) polega na tem, że aceton pod wpływem jodu i KOH przemienia się w jodoform:

$$CH_3 . CO . CH_3 + 3KOI = CH_3 . CO . CI_3 + 3KOH$$

trójjodoaceton

$$CH_3 . CO . CI_3 + KOH = CH_3 . COOK + CHI_3 .$$

500—800 cm³ moczu poddaje się destylacji po dodaniu 30—50 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego, stosując aparat wydatnie chłodzący. Główna masa acetonu przechodzi w pierwszych 10—20 cm³ przekropu. Przekrop zadaje się KOH do odczynu alkalicznego, a następnie KOI. W razie obecności acetonu wytwarza się żółty krystaliczny osad o zapachu charakterystycznym. Próba ta jest bardzo wrażliwa: w razie obecności 0·01 mg acetonu osad powstaje po 2—3 minutach, 0·0001 mg po 24 godzinach. Reakcja jest jednak nierozstrzygająca, gdyż alkohol i aldehyd octowy także dają jodoform w rzeczonych warunkach. W razie dodatniego jej wyniku, trzeba dla pewności posługiwać się jeszcze innemi metodami dla potwierdzenia rezultatu.

2) Próba Gunninga[2]) ma tę wyższość nad reakcją Liebena, że w razie wyniku dodatniego wyklucza jednocześnie obecność aldehydu lub alkoholu. Różni się ona od poprzedniej tylko tem, że zamiast roztworu jodu w KOH, posługuje się roztworem jodu w alkoholicznym amonjaku (Nobel[3]) proponuje stosowanie roztworu jodu w jodku amonowym). Oprócz jodoformu wytwarza się przytem czarny osad jodku azotu, który maskuje żółte zabarwienie jodoformu; zabarwienie to znika jednak z czasem zupełnie, odsłaniając barwę jodoformu.

Próbę wykonywa się jak następuje: 5 cm³ destylatu mo-

[1]) Ann. d. Chemie & Pharmazie 7 Supplement 235 (1870).
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 4, 30 (1881).
[3]) Archiv. f. experim. Pathol. und Pharmakol. 18, 9 (1884).

czu zadaje się kilkoma kroplami 10%-go amonjaku, a następnie roztworem jodu w jodku amonowym [1]). W razie obecności znaczniejszej ilości acetonu powstaje natychmiast białe zmętnienie, które niebawem żółknie, po 10—30 minutach zaś wytwarza się żółty osad. W obecności małych ilości acetonu zauważyć się daje naprzód czarne zmętnienie, pochodzące od utworzonego jodku azotowego, które stopniowo ustępuje żółtemu. Zmiana zabarwień uskutecznia się szybciej w obecności większego nadmiaru amonjaku.

W celu utożsamienia jodoformu można posługiwać się, oprócz zapachem, następującą reakcją barwną, podaną przez Vitali'ego [2]).

Przy ogrzaniu jodoformu z ziarnkiem KOH i kilkoma kryształami tymolu otrzymuje się stop fioletowy, rozpuszczający się w alkoholu także z barwą fioletową. Dodatek stężonego kw. siarkowego powoduje przemianę zabarwienia na szkarłatno-czerwone.

3) Reakcja Vournasosa [3]) jest odmianą poprzednio opisanych, polegająca na przemianie jodoformu w metyloizonitryl, wyróżniający się charakterystycznym wstrętnym zapachem. Przemianę tę powoduje metylamin według równania:

$$CHI_3 + 3KOH + CH_3NH_2 = CH_3:NC + 3KI + 3H_2O.$$

Potrzebny odczynnik przygotowuje się rozpuszczając 1 gr. jodu, 0·5 gr. KI i 5 gr. metylaminu w 50 gr. wody, albo 5 gr. jodu w 50 gr. czystej aniliny. Zapomocą tej reakcji można wykryć jodoform nawet w rozcieńczeniu 1 : 100000. Wykonanie odczynu jest bardzo proste, jeżeli mocz badany jest wolny od kwasu mlecznego, alkoholu i chloroformu, ciał, które również dają ten odczyn: 10 cm^3 przesączonego moczu zadaje się 1 cm^3 10% NaOH, 1 cm^3 odczynnika i gotuje mieszaninę. Obecność acetonu zdradza się wytworzeniem zapachu izonitrylowego.

4) Metoda Legala [4]) polega na spostrzeżeniu, że świeżo

---

[1]) 1 część jodu, 2 części jodku amonowego, 100 części wody.

[2]) Malys Jahresber. d. Tierchem 1883, 72.

[3]) Bull. de la Soc. chim. [3] 31, 137 (1904).

[4]) Malys Jahresber. d. Tierchem 1883, 71.

przygotowany alkaliczny roztwór nitroprusydku sodowego zabarwia płyny zawierające aceton na czerwono; zabarwienie to staje się po przesyceniu płynu kwasem octowym karminowo-czerwone. Próbą Legala zainteresował się szereg badaczów, literatura wykazuje szereg propozycyj co do jej wykonania.

Według Bohrischa postępuje się w ten sposób, że do 5 cm³ płynu acetonowego dodaje się 5 kropli 10%-ego świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodowego, a następnie 1 cm³ 15%-go ługu sodowego. Jeżeli powstanie przytem czerwone lub czerwono-żółte zabarwienie, wówczas natychmiast zobojętnia się kwasem octowym, a płyn stanie się czerwono-fioletowym lub różowo-fioletowym.

Próbę Legala można wykonać też, posługując się bezpośrednio moczem; daje ona dodatnie wyniki nawet wówczas, gdy 100 cm³ moczu zawiera tylko 0·004 gr. acetonu. Ponieważ atoli aldehyd octowy i kreatynina również dają zabarwienie z nitroprusydkiem sodowym, Rothera zaleca następującą modyfikację. Badany roztwór (5—10 cm³) zadaje się sporą ilością siarczanu amonowego sproszkowanego, następnie kilkoma kroplami 5%-go roztworu nitroprusydku sodowego i 1—2 cm³ amonjaku. Siarczan amonowy wpływa na reakcję barwną kreatyniny tak samo, jak dodatek kwasu, t. j. niweczy ją, jednocześnie potęgując zabarwienie powodowane przez aceton. Zabarwienie powodowane przez aceton występuje stopniowo, wymaga czasami upływu pół godziny, poczem stopniowo zanika.

Wreszcie na uwagę zasługuje spostrzeżenie Rimini'ego, iż w razie użycia w powyższej reakcji zamiast ługu sodowego roztworu 10%-go etylenodwuaminu otrzymuje się czerwone zabarwienie o innym odcieniu niż przy próbie Legala, którego nie dają żadne inne aldehydy lub ketony. Rimini poleca skutkiem tego tę modyfikację przy bezpośredniem badaniu moczu.

Lange zaleca następującą modyfikację próby Legala. 15 cm³ moczu zadaje się 0·5—1 cm³ bezwodnego kwasu octowego i kilkoma kroplami świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodowego; następnie dodaje się parę kubicznych centymetrów amonjaku, tak, aby ten ostatni wytworzył warstwę ponad moczem. W razie obecności acetonu wytworzy się

w miejscu zetknięcia obu płynów intensywny fioletowo czerwony pierścień. Kreatynina w tych warunkach nie przeszkadza reakcji.

5. Metoda Frommera i Emilewicza polega na kondensacji acetonu z aldehydem salicylowym, przyczem wytwarza się hydroksybenzoiloaceton. W obecności ługu zachodzi ponowna kondensacja z wytworzeniem dwuhydroksy-dwubenzaloacetonu, którego sól ma barwę czerwoną.

Wykonanie tej próby jest następujące: 10 cm^3 moczu zadaje się 1 gr. KOH, i nie czekając na rozpuszczenie się KOH 8—10 kroplami 10%-wego roztworu aldehydu salicylowego w alkoholu i ogrzewa do 70°. W razie obecności acetonu wytwarza się purpurowo-czerwony a potem czarny pierścień. Bez ogrzewania zabarwienie powstaje powolniej.

6. Próbę bromonitrozopropanową, zauważoną przez Piloty'ego i Stocka[1]), polecają Blumenthal i Neuberg[2]).

Badany płyn obojętny zadaje się 1 kroplą roztworu chlorowodorku hydroksylaminu i 1 kroplą rozcieńczonego ługu sodowego. Następnie dodaje się 2 krople pirydyny wolnej od acetonu, pokrywa płyn warstwą eteru i dodaje stopniowo kroplami tak długo roztworu bromu, aż nastąpi zabarwienie żółte lub zielone warstwy eterowej. Dodając 1 cm^3 wody utlenionej niweczy się zabarwienie żółte, powodowane przez bromowe pochodne pirydyny, a natomiast zauważymy w razie obecności acetonu zabarwienie błękitne, powodowane przez bromonitrozopropan. Reakcja odbywa się według równań:

$$(CH_3)_2CO + H_2N.OH = H_2O + (CH_3)_2 : C : NOH$$

$$(CH_3)_2 : C : NOH + 2Br = HBr + (CH_3)_2 : C : NOBr \text{ (bezbarwny)}$$

$$(CH_3)_2 : C : NOBr \rightarrow \text{pod wpływem pirydyny } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} NO \\ Br \end{matrix} .$$

Nie poleca się stosowania tej reakcji bezpośrednio do moczu.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35, 3093 (1902).

[2]) Deutsche med. Wochenschrift 27, 6 (1901).

Co się tyczy wyboru najlepszej metody w praktyce, to do wstępnej orjentacji nadaje się najlepiej próba nitroprusydkowa w modyfikacji Langego, wykonywana bezpośrednio z moczem. Utrwala się uzyskany rezultat badając destylat moczu próbą bromonitrozopropanową lub próbą Gunninga a przedewszystkiem metodą Frommera i Emilewicza. Przy przygotowaniu zaś destylatu moczu należy uwzględnić, że aceton spotyka się przeważnie w moczach diabetycznych, zawierających cukier gronowy. Ogrzewając płyny zawierające cukry z kwasami mineralnemi, wytwarza się szereg produktów lotnych, mających charakter aldehydów lub ketonów. Dlatego zaleca się albo nie dodawać wcale kwasu do moczu przed destylacją, albo tylko taką ilość, która wystarczy do związania wytwarzającego się przez ogrzewanie moczu amonjaku. Jeżeli chodzi o wykazanie acetonu wytwarzanego z kwasu acetylooctowego, wystarczy zakwasić mocz przed destylacją kwasem fosforowym, szczawiowym lub nawet winnym.

Ilościowe oznaczenie acetonu.

a) Metoda jodometryczna. Messinger[1]) posługuje się reakcją Liebena w sposób następujący: 30—100 cm³ moczu, zależnie od ilości acetonu, zadaje się 2 gr. kwasu szczawiowego proszkowanego lub 3 gr. kwasu winnego i 100 cm³ wody. Z tej mieszaniny oddestylowywa się połowę do odbieralnika dobrze chłodzonego, zawierającego 100 cm³ wody o temperaturze $\pm 1^0$. Przekrop zadaje się 3 gr. czystego węglanu wapniowego lub magnezowego i pozostawia na przeciąg $^1/_4$ godziny w spokoju. Płyn ten poddaje się ponownie destylacji, bacząc na wydatne chłodzenie odbieralnika. I tym razem przekrapla się połowę płynu, a przekrop chwyta w naczynie z korkiem szlifowanym o pojemności 300 cm³. do którego wlano 60 cm³ zimnej wody. Po ukończeniu destylacji daje się do przekropu 30 cm³ ługu potasowego 33°/₀ i znaczny nadmiar $\frac{n}{10}$ roztworu jodu. Płyn kłóci się gwałtownie i pozostawia w spokoju na 10 minut. Następnie zakwasza się ostrożnie kwasem solnym

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 3366 (1888).

o ciężarze wł. 1·124 i oznacza nadmiar jodu, miareczkując $\frac{n}{10}$ roztworem tiosiarczanu sodowego, posługując się skrobią jako wskaźnikiem; 1 cm^3 zużytego $^1/_{10}$ n. jodu odpowiada 0·000967 gramów acetonu.

Przy badaniu moczów bogatych w cukier należy w celu utrzymania pierwotnej koncentracji płynu, w miarę parowania dopuszczać przez mały rozdzielacz kroplami wodę do kolby destylacyjnej.

Embden i Schmitz zmodyfikowali powyższą metodę w sposób następujący: 20 cm^3 moczu umieszcza się w kolbce Erlenmeyera o pojemności 750 cm^3. Jeżeli mocz zawiera mało acetonu, należy wziąć moczu więcej. Następnie dodaje sie 150 cm^3 wody i 2 cm^3 50%-owego kwasu octowego. Płyn ogrzewa się do wrzenia i destyluje około 25 minut, przyczem powinno się przedestylować około 60 cm^3. Odbieralnikiem jest kolba Erlenmeyera o pojemności $^1/_2$ l., w której umieszczono 150 cm^3 zimnej wody. Rurę chłodnicy należy chłodzić możliwie wydatnie zimną wodą. Przekrop zadaje się 30 cm^3 33%-owego ługu sodowego i znacznym nadmiarem $^1/_{10}$ n. roztworu jodu. Utworzony jodoform wydziela się natychmiast w postaci żółtobiałego osadu, który niebawem przemienia się w krystaliczny miał. Po 5 minutach zakwasza się 25%-owym kwasem solnym i po dodaniu roztworu skrobi miareczkuje $^1/_{10}$ n. roztworem tiosiarczanu. Różnica pomiędzy ilością cm. jodu i tiosiarczanu pomnożona przez 0·967 da ilość acetonu w miligramach.

Wolnego fenolu mocz nie powinien zawierać, gdyż przedestylowałby wraz z acetonem i dał trójjodofenol. Rozkładu estru fenolowego kwasu siarkowego przy tej destyiacji nie należy się jednak obawiać. Ług musi być absolutnie wolny od azotynów, które też zużywają jod. Dlatego najlepiej stosować NaOH przygotowany z metalicznego sodu. Jeżeli sam mocz zawiera azotyny, to w celu niedopuszczenia kw. azotawego do przekropu zadaje się mocz przed destylacją małą ilością octanu wapniowego.

b) Wreszcie zwracamy uwagę na gazomierniczą metodę Rieglera[1]). Zasada tej metody jest następująca. Pod

[1]) Z. f. analyt. Ch. **40**, 94 (1901).

wpływem ciepłych roztworów miedziowych fenilohydrazyn ulega całkowicie rozkładowi, wydzielając azot obok benzenu i fenolu:

$$C_6H_5NH . NH_2 + 2CuO = Cu_2O + H_2O + N_2 + C_6H_6$$
$$2C_6H_5NH . NH_2 + 6CuO = 3Cu_2O + H_2O + 2N_2 + 2C_6H_5 . OH.$$

Z jednej cząsteczki fenilohydrazynu powstają, jak widzimy, 2 atomy azotu. Fenilohydrazon acetonu w tych warunkach nie ulega rozkładowi. Jeżeli więc do płynu acetonowego dodamy roztworu fenilohydrazynu o znanej zawartości, wówczas część jego połączy się z acetonem, dając hydrazon, a późniejsze działanie soli miedziowych spowoduje rozkład tylko tej części fenilohydrazynu, która w reakcję nie weszła. Wydajność azotu będzie w tym przypadku mniejsza, a z ubytku łatwo można obliczyć część fenilohydrazynu połączonego z acetonem, a zatem i ten ostatni.

Reakcję wykonywa się w azotometrze Knoopa-Wagnera (por. niżej). Odczynniki potrzebne:

1) roztwór 1 gr. chlorowodorku fenilohydrazynu w 50 cm^3 wody;

2) roztwór 15 gr. $CuSO_4 . 5H_2O$ w 100 cm^3 wody;

3) roztwór 15 gr. NaOH w 100 cm^3 wody.

Do zewnętrznej części naczynka azotometru daje się 10 cm^3 roztworu fenilohydrazynowego, 40 cm^3 wody i 10 cm^3 15%-go NaOH. Do wewnętrznej części wlewa się 10 cm^3 roztworu miedziowego. Po umieszczeniu naczynka w chłodzącem naczyniu ustawia się menisk biurety na 0°, a następnie kłóci zawartość naczynka w ciągu $^1/_2$ minuty i umieszcza go z powrotem w naczyniu chłodzącem. Po 5 min. odczytuje się objętość wydzielonego azotu w biuretce i odczytuje stan barometru i temperaturę. Następnie destyluje się 50 cm^3 moczu, do którego dodano 1 cm^3 kwasu octowego, do kolbki zaopatrzonej w 10 cm^3 roztworu fenilohydrazynowego i 1 gr. krystalicznego octanu sodowego. Przedestylowywa się 40—45 cm^3 płynu i całość ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu $^1/_4$ godziny, przelewa płyn ilościowo do zewnętrznej części naczynka azotometru i postępuje dalej jak wyżej. Różnica w objętościach wydzielonego azotu, pomnożona przez 2·6 daje ilość acetonu zawartą w użytych 50 cm^3 moczu.

9. Aldehydokwasy i ketokwasy moczu.

Najniższy kwas aldehydowy, mianowicie glioksylowy

$$CHO.COOH,$$

występuje często w zielonych częściach liści, może zatem dostać się też do ustroju zwierzęcego. Dotychczas niema jednak nieomylnych wskazówek o pojawianiu się jego w moczu. To samo odnosi się do najprostszego ketokwasu $CH_3.CO.COOH$. Ważnym natomiast składnikiem patologicznych moczów jest wyższy homolog tego ostatniego, mianowicie:

a) Kwas acetylooctowy $CH_3.CO.CH_2.COOH$.

Zauważył go po raz pierwszy w moczu C. Gerhardt[1]), aczkolwiek przypuszczał błędnie, że ma do czynienia z jego estrem etylowym $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$. Dopiero Tollens[2]) udowodnił, że ciało odkryte przez Gerhardta jest wolnym kwasem. Lwowski klinicysta Arnold[3]) po raz pierwszy wskazał na kwas acetylooctowy w moczu jako źródło acetonu.

Własności. Kwas acetylooctowy jest płynem oleistym, wysoce nietrwałym, mieszającym się z wodą we wszelkich stosunkach. Sole jego są też nietrwałe i rozkładają się, podobnie jak wolny kwas na aceton. Kwas azotawy daje CO_2 i izonitrozoaceton

$$CH_3.CO.CH_2.COOH + HNO_2 = H_2O + CO_2 + CH_3.CO.CH{:}NOH.$$

Chlor lub brom dają chlorowcoacetony:

$$CH_3.CO.CH_2.COOH + 2Br = CO_2 + HBr + CH_3.CO.CH_2Br.$$

Wykrywanie kw. acetylooctowego w moczu.

α) Próba Gerhardta polega na własności kwasu acetylooctowego zabarwienia się na fioletowo-czerwono pod wpływem chlorku żelazowego. Mocz zadaje się tak długo chlorkiem

[1]) Wiener med. Presse 1862, 28.
[2]) Deutsch. Archiv f. klin. Medizin 8, 193 (1881).
[3]) Wiener klin. Wochenschr. 1899, 514.

żelazowym, jak powstaje osad (fosforan żelazowy), sączy, a przesącz w dalszym ciągu traktuje chlorkiem żelazowym. W razie obecności kwasu acetylooctowego przesącz zabarwia się na czerwono. Nadmiaru odczynnika, posiadającego jak wiadomo zabarwienie brunatne, należy się wystrzegać. Próba ta nie jest równoznaczna, gdyż niektóre normalne i przypadkowe składniki moczu dają z $FeCl_3$ analogiczne zabarwienia, jak mrówczany, octany, rodanki, fenole, kwas salicylowy, pyrazolony. Pragnąc usunąć wątpliwości, postępuje się tak, że w razie dodatniego wyniku próbki moczu, drugą próbkę ogrzewa się w ciągu 2 minut do wrzenia w celu rozłożenia kwasu acetylooctowego i zadaje po ochłodzeniu jak poprzednio chlorkiem żelazowym. Jeżeli druga ta próba nie zabarwi się na czerwono, wówczas dodatni wynik pierwszej jest przekonywujący. Kraft poleca ekstrakcję zakwaszonego (przez H_2SO_4) moczu eterem i kłócenie wyciągu roztworem wodnym chlorku żelazowego; w razie obecności kwasu acetylooctowego warstwa wodnista zabarwi się na czerwono-fioletowo. Kwas salicylowy, który najłatwiej może spowodować błędne wnioskowanie, daje się usunąć z zakwaszonego moczu ekstrakcją benzenem lub chloroformem, w których kwas acetylooctowy jest nierozpuszczalny.

β) Reakcja Arnolda[1]) polega na zdolności wytwarzania przez kwas acetylooctowy zabarwienia purpurowo-fioletowego z dwuazonowanym para-aminoacetofenonem. Odczynniki stosowane są następujące: 1) 1 gr. aminoacetofenonu rozpuszcza się w 100 cm^3 wody destylowanej z dodatkiem 2 cm^3 stężonego kwasu solnego. Rozczyn przechowuje się w ciemnych flaszkach; 2) 10%-wy roztwór azotynu sodowego. Dwie objętości pierwszego i 1 objętość drugiego płynu miesza się bezpośrednio przed użyciem i dodaje mniej więcej taką samą ilość badanego moczu, wreszcie alkalizuje kilku kroplami silnego amonjaku. Wszelkie mocze ulegają w tych warunkach zabarwieniu na brunatno-czerwono. Nieco brunatnego tego płynu zadaje się teraz znacznym nadmiarem stężonego kwasu solnego, poczem w razie obecności kwasu acetylooctowego płyn zabarwia się na piękny kolor purpurowo-fioletowy tem silniej, im więcej kwasu acetylo-octowego znajdowało się w moczu.

[1]) Wiener klinische Wochenschr. 12, 541 (1899).

Mocze pierwotnie silnie zabarwione zaleca się przed wykonaniem próby Arnolda odbarwić węglem kostnym w temperaturze zwykłej.

Reakcja chemiczna zachodząca pod wpływem odczynnika Arnolda może być oddana zapomocą następującego równania:

$$CH_3.CO.C_6H_4.N_2.Cl + \begin{array}{l} CH_3.CO \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} =$$

$$= HCl + CH_3.CO.C_6H_4.N_2-\begin{array}{l} CH_3-CO \\ \quad | \\ CH-COOH. \end{array}$$

Reakcja ta zasługuje na rozpowszechnienie głównie z tego powodu, że charakteryzuje wyłącznie kwas acetylooctowy; żadne inne składniki moczów jej nie dają.

Riegler[1]) i Lipliawski[2]) polecają pewne modyfikacje reakcji Arnolda. Zwłaszcza propozycje Lipliawskiego zasługują na nadmienienie, gdyż oznaczają znaczne uczulenie pierwotnej reakcji. Odczynniki używane są te same. Proceder jest następujący: 6 cm^3 roztworu aminoacetofenonu i 3 cm^3 azotynu potasowego lub sodowego zadaje się 9 cm^3 badanego moczu i kroplą amonjaku. Całość miesza się dokładnie, przyczem powstaje brunatno-czerwony osad lub zabarwienie. Tej mieszaniny, bierze się zależnie od ilości kwasu acetylooctowego w moczu, 10 kropli do 2 cm^3 i dodaje 15—20 cm^3 stężonego kwasu solnego. 3 cm^3 chloroformu i 2—4 kropli rozcieńczonego roztworu chlorku żelazowego. Po starannem, ostrożnem, nie gwałtownem wymieszaniu płynu zauważyć się da, nawet w obecności tylko śladów kwasu acetylooctowego, stopniowo fioletowe zabarwienie chloroformu, podczas gdy w razie nieobecności tego kwasu chloroform zabarwi się tylko na żółtawo lub czerwonawo. Fioletowe zabarwienie jest nadzwyczaj wytrzymałe na działanie światła.

γ) Próba Mörnera[3]) polega na wytwarzaniu jodoacetonu z kwasu acetylooctowego i jodu.

---

[1]) Münch. mediz. Wochenschr. 53, 448 (1906).
[2]) Deutsche med. Wochenschr. 27. 151 (1901).
[3]) Skand. Archiv f. Physiol. 5, 276 (1895).

Mocz zawierający kwas acetylooctowy, zadany małą ilością jodku potasowego i chlorku żelazowego w nadmiarze, a następnie zagotowany, wydziela parę, która atakuje silnie błony śluzowe oczów i nosa, albowiem zawiera jodoaceton. Próba ta wypada jednak dodatnio także w tych przypadkach, gdy mocz zawiera tylko aceton.

Ilościowe oznaczenie kwasu acetylooctowego.

Bezpośredniej metody nie posiadamy. Pośrednio oznacza się go w ten sposób, iż w jednej próbie moczu oznaczamy ogólną ilość acetonu moczu (także wytworzonego przez rozkład kwasu acetylooctowego pod wpływem ogrzewania lub odczynników) a w drugiej aceton t. zw. preformowany, co do którego wszelako uprawnione są wątpliwości czy wogóle istnieje.

Metoda O. Folina[1]), ulepszona przez Stuarta Harta[2]), opiera się na lotności acetonu w temperaturach niskich, w których kwas acetylooctowy nie ulega jeszcze rozkładowi. 20—25 cm^3 moczu umieszcza się w aparacie destylacyjnym i dodaje 0·2—0·3 gr. kwasu szczawiowego. Następnie dodaje się 8—10 gr. chlorku sodowego oraz kroplę nafty i łączy z odbieralnikiem. Do ostatniego wlewa się 10 cm^3 40% KOH, nieco wody i nadmiar $\frac{1}{10}$ n. roztworu jodu. Następnie przepuszcza się zapomocą pompki wodnej silny prąd powietrza w ciągu 20—25 minut. Po tym czasie aceton „preformowany" uległ wyparowaniu i wchłonięciu przez podjodyn, względnie został przemieniony w jodoform. Płyn odbieralnika zakwasza się następnie silnie kwasem solnym i oznacza nadmiar jodu przez miareczkowanie tiosiarczanem w obecności skrobi.

Mocz pozostający w aparacie destylacyjnym zadaje się kilku kroplami roztworu kwasu fosforowego, destyluje, a teraz wytworzony aceton, pochodzący z rozkładu kwasu acetylooctowego, oznacza znów jodometrycznie. Dla kontroli można w innej próbie moczu oznaczyć ogólną ilość acetonu.

Łatwo zrozumieć, że i innych metod oznaczania acetonu można użyć do oznaczania kwasu acetylooctowego obok acetonu.

---

[1]) Journ. of. biol. Chemistry **3**, 177 (1907).
[2]) Tamże **4**, 473 (1908).

10. Wielohydroksyketony i aldehydy (węglowodany, cukry).

I. Monozy.

Węglowodany proste (jednocukrowce, monozy) mają cały szereg reakcyj wspólnych, uwarunkowanych analogiczną konstytucją. Na nie naprzód zwrócimy uwagę.

1. Zdolność redukcyjną posiadają wszystkie monozy, zarówno ketozy jak aldozy. Łatwość, z jaką redukcja zachodzi, zależy od masy cząsteczkowej monozy. Aldehyd glikolowy $C_2H_4O_2$ i triozy: aldehyd glicerynowy i dwuhydroksyaceton ($C_3H_6O_3$) redukują roztwór Fehlinga już w temperaturze zwyczajnej; działanie tetroz, a zwłaszcza pentoz i heksoz, musi być poparte ogrzewaniem.

Próby redukcyjne w praktyce.

a) Reakcja Trommera i Becquerela[1]). Wszystkie węglowodany mają zdolność rozpuszczania w obecności wodorotlenków alkaljów wodorotlenku miedzi z wytworzeniem błękitnego płynu. Z płynów tych wydziela się podczas ogrzewania żółty wodorotlenek miedziawy lub czerwony tlenek miedziawy tylko w razie użycia aldoz lub ketoz. Ilość rozpuszczonego wodorotlenku miedziowego (wytwarzanego z reguły przez działanie alkaljów na siarczan miedziowy) zależy od ilości grup hydroksylowych, tkwiących w cząsteczce monozy, a także od koncentracji wszystkich czynników. Wrażliwość próby Trommera-Becquerela jest w przypadku ciepłych roztworów cukru bardzo znaczna. Według Worm-Müllera i Hagena można zapomocą niej wykryć jeszcze 0·000025 gr. cukru gronowego w 1 cm^3 roztworu. W przypadku wykrywania cukru w moczu wrażliwość jest znacznie mniejsza z następujących dwu powodów: w razie użycia zbyt wielkiej ilości siarczanu miedziowego tlenek miedziawy, wydzielony przez redukcyjne działanie cukru, może być zamaskowany przez wydzielający się czarny tlenek miedziowy. W razie użycia niewystarczającej ilości miedzi,

---

[1]) Trommer, Ann. d. Ch. & Pharmazie 39, 360 (1841). Becquerel, Ann. d. Chim. et de Phys. [2] 47, 15 1831.

część cukru pozostanie w płynie bez zmiany, ulegnie jednak potem rozkładowi pod wpływem alkaljów, dając ciała brunatne, które również zamaskują małe ilości obecnego w płynie tlenku miedziawego. Te niedomagania pierwotnej próby Trommera usuwa w znacznej mierze użycie zamiast wodorotlenku miedziowego roztworów związków kompleksowych miedzi.

b) Reakcja Fehlinga. Zamiast wodorotlenku miedziowego stosuje się kompleksową sól miedziową, przyrządzoną w sposób następujący: 35 gr. siarczanu miedziowego rozpuszcza się w 500 cm^3 wody, z drugiej strony rozpuszcza się 175 gramów soli Seignetta (winianu potasowo-sodowego) i 55 gr. NaOH w 500 cm^3 wody. Przed użyciem miesza się równe objętości obu płynów, n. p. po 3 cm^3 każdego. Ponieważ sól Seignetta z czasem ulega rozkładowi, należy roztwór Fehlinga przed użyciem zagotować do wrzenia dla przekonania się czy nie ulega zmianie, zwłaszcza czy nie wydziela choćby śladów tlenku miedziawego.

Mocz bada się w ten sposób, iż równe objętości roztworu Fehlinga i moczu zagotowywa się do wrzenia i miesza; obecność cukru zdradzi się wydzieleniem tlenku miedziawego.

Według Worm-Müllera[1]) ogrzewanie nie powinno przekraczać 60—70°, albowiem w tym razie ma nie wchodzić w grę zdolność redukcyjna innych składników moczu, jak tylko cukru. Autor ten zaleca zagrzać oddzielnie 6 cm^3 moczu i tyleż roztworu Fehlinga do wrzenia w dwu probówkach, odczekać 25 sekund, który to czas wystarcza do opadnięcia temperatury do pożądanych granic, a dopiero potem zmieszać oba płyny. W razie obecności cukru osad tlenku miedziawego musi się pojawić w każdym razie po 5—10 minutach. O. Hammarsten[2]) nie popiera tej modyfikacji.

c) Reakcja Osta[3]). Odczynnik przygotowuje się w sposób następujący: 100 gr. dwuwęglanu potasowego i 250 gr. odwodnionego węglanu potasowego rozpuszcza się w wodzie i dodaje stopniowo, z możliwem wykluczeniem wydzielania się

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. **27**, 112 (1882).
[2]) Archiv. f. d. ges. Phys. **116**, 17 (1907). Z. f. physiol. Ch. **50**, 36 (1907).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1035, 3003 (1890).

bezwodnika węglowego, roztworu 3·6 gr. $CuSO_4 + 5H_2O$. Objętość płynu uzupełnia się dodatkiem wody do 1 litra.

Z odczynnikiem tym nie reagują w temp. zwyczajnej aldopentozy, aldoheksozy i aldobiozy (jak cukier mleczny); tylko lewuloza może spowodować w temp. zwyczajnej po 3 godzinach wyraźny strąt tlenku miedziawego.

Odczynnik Osta może być przechowany w flaszkach brunatnych miesiącami, nie mąci się też ani nie wydziela tlenku miedziawego przy ogrzewaniu. Jedyną wadą tego odczynnika jest, że wydziela z płynów zawierających wapniowce osad węglanów wapniowców. Przy zastosowaniu go w badaniu moczu należy po zmieszaniu odczynnika z moczem odsączyć wydzielony osad, a następnie płyn ogrzać do wrzenia.

d) Reakcja Böttgera-Alména-Nylandera[1]) polega na redukcji soli bizmutowych pod wpływem monoz.

Odczynnik przygotowuje się w sposób następujący: 4 gr. soli Seignetta i 2 gr. zasadowego azotanu bizmutu rozpuszcza się w 100 cm³ 10%-go ługu sodowego.

Przy ogrzewaniu z cukrami redukującemi odczynnik wydziela czarny osad tlenku bizmutawego lub metalicznego bizmutu. Na 10 objętości moczu należy stosować 1 objętość odczynnika. 0·05% cukru wykazuje się bardzo pewnie. Płyn należy utrzymać we wrzeniu w ciągu 2—5 minut.

Według Rustinga[2]) można reakcję Alména-Nylandera znacznie uczulić przez dodanie chlorku platynowego.

e) Redukcja ciał barwnych pod wpływem monoz zachodzi w niektórych przypadkach, zwłaszcza w obecności wodorotlenków alkaljów, bardzo łatwo. W celach analitycznych można wyzyskać redukcję indygotyny, błękitu metylenowego i safraniny.

Próbę indygotynową kombinuje się ze zdolnością monoz redukowania kwasu o-nitro-fenilo-propiolowego w roztworze alkalicznym; wytwarza się przytem indygotyna:

$$2C_6H_4(NO_2).C \vdots C.COOH + 4H = 2H_2O + 2CO_2 + C_{10}H_{10}N_2O_2,$$

[1]) Z. f. physiol. Ch. 8, 175 (1883). Almén, Jahresber. von Virchow-Hirsch 1869, 1, 109.

[2]) Geneesk. Tijdschr. v. Nederl. Ind. 47, 527 1907).

która pod wpływem nadmiaru cukrów przemienia się w bezbarwną biel indygową, odtwarzającą pod wpływem powietrza indygotynę. Do badania moczu tym odczynnikiem zaleca Hoppe-Seyler następujący przepis. 5·76 gr. kwasu o-nitro-fenilo-propiolowego; rozpuszcza się w 100 cm³ 10% -go ługu sodowego. 5 cm³ tego płynu rozcieńcza się wodą do dziesięciokrotnej objętości, zadaje 10 kroplami badanego moczu i gotuje w ciągu 1/4 minuty. Jeżeli w tych warunkach nastąpi zbłękitnienie płynu, mocz zawierał około 1/2% cukru gronowego; 0·1% glikozy powoduje zabarwienie zielonkawe. Reakcja ta nie znalazła jednak szerszego zastosowania, gdyż niecukrowe redukujące składniki moczów mogą również dawać dodatnie wyniki.

f) Błękit metylenowy[1]) w wodnym roztworze (1:1000) ulega w obecności NaOH lub Na_2CO_3 pod wpływem ketoz, aldoz i dekstrynów odbarwieniu, dając leuko-błękit metylenowy.

g) Safraninowy[2]) roztwór (1:10000) także ulega odbarwieniu przez monozy (również przez cukier trzcinowy). Reakcję wykonywa się w obecności KOH.

Własności redukujące normalnych i anormalnych moczów.

Wartość powyżej przytoczonych prób redukcyjnych do wykrywania cukru w moczu ocenić można dokładniej po poznaniu czynników, znajdujących się w normalnych i anormalnych moczach, również obdarzonych własnościami redukcyjnemi. Kwas moczowy, jak również inne pochodne purynowego układu, kreatynina i niektóre barwniki moczowe, jak indykan zwierzęcy i urochrom, dalej różne pochodne kwasu glikoronowego posiadają cechy redukcyjne i mogą dawać z odczynnikami wyżej wspomnianemi mniej lub więcej wyraźne odczyny dodatnie. Z drugiej strony mocze mogą zawierać ciała, które zjawiska redukcyjne utrudniają, albo też tylko uniemożliwiają spostrzeganie efektu redukcyjnego. Jeżeli n. p. mocz jest bogaty w sole amonowe, wówczas amonjak, wydzielający się pod wpływem wodzianów alkaljów, prawie zawsze obecnych w odczynnikach

---

1) Ihl, Z. f. analyt. Ch. 29, 368 (1890).

2) Crisener, Z. f. analyt. Ch. 28, 756 (1889).

używanych, spowoduje, w przypadku odczynników miedziowych rozpuszczenie utworzonego tlenku miedziawego. Mocze takie odbarwiają odczynnik miedziowy, lecz nie dają żółtego lub czerwonego osadu tlenku miedziawego. W takich razach należy naprzód wydzielić amonjak z moczu przez działanie strumienia powietrza.

Według Johnsona[1]) należy wszelkie mocze, których zdolność redukowania ma być badana, uwolnić od ciał niepożądanych przez azotan rtęciowy. Neuberg[2]) poleca w tym samym celu stosowanie octanu rtęciowego. Mocz zakwasza się kroplą octu lodowego i traktuje sproszkowanym octanem rtęciowym, sączy, przesącz uwalnia od rtęci działaniem siarkowodoru, sączy ponownie od HgS, a przesącz ogrzewa w celu wydzielenia nadmiaru siarkowodoru. Tak oczyszczony mocz daje reakcje redukcyjne miedziowe bardzo ostro, a dodatni wynik może być sprowadzony wyłącznie do obecności cukrów. Często używanym środkiem przedwstępnego oczyszczania moczu jest octan ołowiawy, stosowany zawsze do moczu zakwaszonego kwasem octowym. Przesącz od osadu ołowiowego należy uwolnić od ołowiu.

Odczynniki organiczne wyżej wspomniane także są wrażliwe na niecukrowe redukujące czynniki moczu z tem ograniczeniem, że safranina jest odporna na działanie kwasu moczowego i kreatyniny.

Zresztą według Funka[3]) mocz normalny posiada siłę redukcyjną tak wielką, jak gdyby zawierał 0·002—0·042°/₀ cukru gronowego, błędy zatem, popełniane przy nieuwzględnieniu własności redukcyjnych ciał niecukrowych moczu, nie będą nigdy wielkie.

Co się tyczy moczów anormalnych, to mogą one zawierać obok cukrów następujące ciała redukujące: kwas homogentyzynowy, sprzężone kwasy glikoronowe, pyrokatechinę, kwas galusowy, hydrochinon, urochrom, aceton, kwas acetylooctowy. Po używaniu leków mogą znaleźć się w moczu ciała redukujące, n. p. po wprowadzeniu do ustroju ciał następujących: chloro-

[1]) Chem. News 35, 304 (1887).
[2]) Bioch. Z. 24, 424 (1910).
[3]) Z. f. physiol. Ch. 69, 72 (1910).

formu, gliceryny, związków arsenawych, kwasu benzoesowego, salicylowego, chryzofanowego, olejku terpentynowego, nalewki eukaliptusowej, balsamu *Copaiva*, benzosolu, sulfonalu, trionalu, antypiryny, salolu, kairyny, chininy, acetylo-fenetydyny, senesu, dwumetyloaminoaldehydu benzoesowego, wreszcie aspiryny. Barwniki moczowe jak uroerytryna i porfiryna mogą w przypadku stosowania próby bizmutowej upozorować wynik dodatni, gdyż ulegają wchłonięciu przez wydzielony wodzian bizmutawy albo fosforan wapnia, barwiąc te osady ciemno-brunatno.

Zjawisko redukcji utrudniać także mogą przypadkowe składniki moczu, jak n. p. sacharyn, tak często stosowany przez diabetyków. Dalej stwierdzono, że obecność soli rtęciowych w moczu utrudnia[1]) wynik dodatni reakcji Alména. Obecność aminokwasów i peptydów utrudnia reakcję redukcyjną miedziową; można je usunąć traktując mocz octanem rtęciowym (por. wyżej), a następnie kwasem fosforowolframowym, który z kolei usuwa sią octanem ołowiawym.

Uwzględniając powyższe uwagi dochodzi się do wniosku, że badanie moczów na cukry zapomocą odczynników redukcyjnych może dać wyniki pewne, że jednak ogólnych, zawsze wartość mających przepisów dać niepodobna. Wynik dodatni redukcyjny powinien być zawsze kontrolowany inną metodą, n. p. polaryzacyjną lub fermentacyjną (por. niżej). W razie niezdecydowanego wyniku próby miedziowej i bizmutowej poleca się postępowanie następujące: 10—20 cm^3 moczu zakwasza się w probówce kwasem octowym lodowym, zwykle wystarcza 1 kropla, i dodaje 2—3 gr. dobrze sproszkowanego octanu ołowiawego. Probówkę zatyka się wielkim palcem i kłóci silnie. Następnie sączy się do suchej probówki przez suchy sączek. Przesącz bada się roztworem Fehlinga, dodając jednocześnie tyle NaOH, aby początkowo powstający biały osad uległ zupełnemu rozpuszczeniu. Do wykonania próby fermentacyjnej trzeba stosować mócz pierwotny. W niektórych przypadkach traktowanie moczu octanem ołowiawym nie wystarcza, n. p. gdy obecne są aminokwasy lub peptydy; w takich razach stosuje się do czyszczenia octan rtęciowy. 10—20 cm^3 moczu zadaje

[1]) Zeydlitz Malys Jahresber. d. Tierchemie 36, 347 (1906) temu jednak przeczy.

się 1—3 kroplami lodowego kwasu octowego i 2—3 gr. proszkowanego octanu rtęciowego. Po 10-minutowem staniu mieszaniny sączy się przez suchy sączek. Przesącz należy w celu wykonania próby redukcyjnej uwolnić od rtęci, co się uskutecznia przez dodanie 3—4 gr. pyłku cynkowego, kropli stężonego kwasu solnego i odrobiny siarczanu miedziowego (ziarenko mniejsze od główki szpilki). Po 20 minutach sączy się przez suchy sączek. Przesącz powinien być zupełnie przeźroczysty i nie powinien dawać z chlorkiem cynawym reakcji na rtęć. Wreszcie wykonywa się próbę redukcyjną z roztworem Fehlinga. Pamiętać trzeba, że większe ilości ciał białkowych muszą być usunięte jedną z metod opisanych w dziale o ciałach białkowych.

2. Reakcje barwne cukrów mogą być podzielone na ogólne, dawane przez wszystkie węglowodany, i grupowe, charakteryzujące pewne gromady tych ciał.

a) Reakcje ogólne. Do nich zaliczamy próbą α-naftolową Molischa-Udránszkyego[1]) i naftorezorcynową Tollensa i Rorive'a[2]).

Do wykonania pierwszej potrzeba stężonego kwasu siarczanego, wolnego od kwasu azotowego i azotawego, 15% roztworu α-naftolu w absolutnym alkoholu, alkoholu metylowym lub w chloroformie i wreszcie czystej wody wolnej od HNO_3 i HNO_2, ewentualnie destylowanej nad nadmanganianem potasowym. Wykonanie jest następujące: $\frac{1}{2}$ cm^3 rozcieńczonego roztworu[3]) cukru zadaje się 1—2 kroplami roztworu naftolowego i 1 cm^3 kwasu siarkowego. Tego ostatniego dodaje się w ten sposób, aby spłynął po ściance naczynia, nie mieszając się początkowo z płynem. Następnie kłóci się płyn, chłodząc jednocześnie z zewnątrz prądem zimnej wody. Powstanie zabarwienie czerwone lub niebiesko-fioletowe. Roztwór powoduje w widmie smugę absorbcyjną pomiędzy linjami Frauenhofera *D* i *E*.

Reakcję tę dają według Neuberga wszystkie monozy

[1]) Molisch, Wiener Monatshefte **7**, 198 (1886). Udránszky, Z. f. physiol. Ch. **12**, 358 (1888).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch, **41**, 1783 (1908).

[3]) W czystej wodzie!

szeregu C_3 do C_6, następnie kwas glikoronowy i pochodne, biozy i wielocukrowce, tak samo bliższe pochodne tych ciał. Wrażliwość reakcji jest znaczna, według Udránszkyego można jeszcze pewnie wykryć 0·06% cukru gronowego.

Dawniej sądzono, że reakcja opisana jest reakcją furfurolową, powodowaną przez furfurol wytworzony działaniem kwasu siarkowego na glikozę. Nowsze badania przypuszczeniu temu przeczą. Barwnik wytworzony z furfurolu i α-naftolu pod wpływem kwasu siarkowego wykazuje smugę absorbcyjną pomiędzy 552—542 $\mu\mu$, podczas gdy barwnik otrzymany z glikozy smugę 594—582 $\mu\mu$.

Barwniki otrzymane z różnych cukrów także różnią się położeniem smug absorbcyjnych. Ketozy dają barwnik o 2 smugach absorbcyjnych przy 508·8 $\mu\mu$ i 573·6 $\mu\mu$, ramnoza przy 562·5 $\mu\mu$ [1]).

Pragnąc zastosować reakcję Molischa-Udránszkyego do wykrywania cukrów w moczu, należy uwzględnić, że normalne mocze dają ją zawsze i to w natężeniu odpowiadającem mniej więcej 0·25% glikozy. Z drugiej strony wiadomo, że granicę zastosowalności odczynu stanowi zawartość 0·02% glikozy. Jeżeli zatem mocz rozcieńczony dwudziestokrotną ilością wody da wynik dodatni, można przyjąć, że zawierał węglowodan.

Próba Tollensa i Rorive'a wykonywa się z 1,3-dwuhydroksynaftalenem (naftorezorcyną), który rozpuszcza się w alkoholu; dodaje równą objętość kwasu solnego o cięż. wł. 1·19 ogrzewa i utrzymuje we wrzeniu w ciągu 1 minuty. Wszystkie cukry dają z tym odczynnikiem zabarwione płyny lub osady barwne, które różnią się w odcieniu i własnościach spektralnych w zależności od użytego węglowodanu [2]).

b) Reakcje barwne grupowe.

α) Próba floroglicynowa na pentozy. Pentozy i polipentozy dają przy ogrzewaniu z stężonym kwasem solnym i odrobiną floroglicyny, jak to po raz pierwszy podali Wheeler i Tollens, zabarwienie czerwono-wiśniowe, wykazujące

[1]) Jest rzeczą prawdopodobną, że ω-hydroksy-metylofurfurol odgrywa w tych reakcjach ważną rolę; porównaj reakcję Seliwanowa.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1046 (1889).

charakterystyczną smugę absorbcyjną w zieleni pomiędzy *D* i *E*. W razie obecności większych ilości pentoz wytwarza się nierozpuszczalny ciemny osad, łatwo rozpuszczalny w alkoholu zwykłym i amylowym. Heksozy reakcji tej nie dają, natomiast dają ją triozy i tetrozy, a także kwas glikoronowy. Nie dają jej także metylopentozy. d-Galaktoza i poliozy zawierające ją dają barwnik czerwony, pozbawiony jednak zdolności wytwarzania smugi absorbcyjnej w zieleni. Charakter barwnika zależy też od warunków wytworzenia go. Pinoff znalazł, że operując w roztworze alkoholowym a nie wodnym i stosując mało floroglicyny, otrzymuje się barwnik o trzech smugach absorbcyjnych w czerwieni, zieleni i błękicie.

Przy wykonaniu próby floroglicynowej należy baczyć na to, aby floroglicyna była całkiem czysta i nie dawała czerwonego zabarwienia przy ogrzewaniu z kwasem solnym, następnie aby odczynniki nie stykały się z papierem do filtrowania, gdyż zawiera on ciała dające furfurol, t. zw. „furoidy“, które przechodząc do kwasu solnego, mogłyby same dać wyniki dodatnie.

Próbę tę do wykrycia pentoz w moczu wykonuje się jak następuje: 3—4 cm³ moczu i kilka ziarenek floroglicyny zadaje się równą objętością dymiącego kwasu solnego i ogrzewa. W miarę wytwarzania się barwnika należy płyn badać w spektroskopie i z chwilą pojawienia się smugi absorbcyjnej w charakterystycznem położeniu można uważać obecność pentoz za dowiedzioną nawet w tym przypadku, gdy późniejsze badanie na skutek wytworzenia się innych barwników da inny obraz spektroskopowy. Jeżeli bezpośrednie badanie spektroskopowe nie dało pewnego wyniku, wówczas ochładza się płyn i wykłóca alkoholem amylowym, a roztwór amylowo-alkoholowy bada w spektroskopie. Roztwór ten często posiadać może mało charakterystyczne zabarwienie, pomimo to smuga absorbcyjna wystąpi w oznaczonem miejscu. W razie obecności tak znacznych ilości pentoz, że utworzony barwnik ulegnie wydzieleniu, zbiera się go na sączku, przemywa wodą i rozpuszcza w alkoholu.

Reakcji nie przeszkadzają małe ilości ewent. obecnych ciał białkowych, natomiast barwniki moczowe mogą stanowić przeszkodę; należy je usunąć albo zapomocą węgla kostnego, albo

przez strącenie octanem ołowiawym lub rtęciowym, przyczem nie zachodzi potrzeba usuwania z przesączów rtęci.

Próba Tollensa daje dodatnie wyniki nawet w razie obecności w 100 cm^3 moczu tylko 0·1—0·05 gr. pentoz.

β) Próba orcynowa. Pentozy i pentozany dają przy ogrzewaniu z kwasem solnym i orcyną (1-metylo-3,5-dwuhydroksybenzen) charakterystyczne zabarwienie [1], mianowicie błękitno-fioletowe lub zielone. Badając uzyskany płyn przed wydzieleniem się barwnika w postaci kłaczków czarno-błękitnych w spektroskopie, spostrzega się smugę absorbcyjną pomiędzy linjami *C* i *D* prawie na linji sodowej. Barwnik wydzielony w postaci kłaczków można rozpuścić w alkoholu amylowym i badać ten roztwór; smuga w tym przypadku okaże się przesuniętą nieco ku czerwonej części widma.

Podobny barwnik daje zresztą także kwas glikoronowy, lecz reakcja zachodzi powolniej.

Wytwarzanie się barwników przy próbie orcynowej kojarzono z furfurolem, wytwarzającym się z pentoz; nowsze doświadczenia Neuberga [2]) przeczą temu, podobnie jak w przypadku próby floroglicynowej. Zdaje się, że obok orcyny lub floroglicyny komponentą barwnikową są ciała humusowe, wytwarzane z pentoz pod wpływem kwasów mineralnych.

Na uwagę wreszcie zasługuje okoliczność, że metylopentozy nie dają charakterystycznych zabarwień ani z floroglicyną, ani z rezorcyną.

γ) Próba rezorcynowa na ketozy, wykryta przez Ihla i Pechmanna, badaną była szczegółowo przez Seliwanowa [3]). Lewuloza ogrzewana z rozcieńczonym kwasem solnym i rezorcyną daje czerwone zabarwienie; po pewnym czasie płyn wydziela ciemny osad, który rozpuszcza się w alkoholu z barwą ciemno-czerwoną. Odczyn ten jest tak czuły, że można zapomocą niego wykryć fruktozę w rozcieńczeniu 1 : 100000. Czysty barwnik można otrzymać według E. Fischera i Jenningsa [4]), rozpuszczając w 4 częściach wody 1 część lewulozy

[1]) Bertrand, Bull de la Soc Chim [3] 6, 932, 6, 259, Allen i Tollens Ann der Chemie und Pharmazie **260**, 305, (1890)

[2]) Z f. physiol. Ch. **31**, 564, (1901).

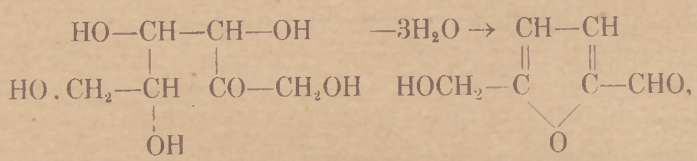
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch **20**, 81 (1887).

[4]) Tamże **27**, 1355 (1894).

i 2 części rezorcyny i nasycając roztwór dobrze ziębiony gazem chlorowodorowym.

Cukry aldehydowe nie dają tej reakcji[1]); wypada ona natomiast dodatnio z wszelkiemi ketozami i cukrami złożonemi, zawierającemi skład ketozowy, jak cukier trzcinowy, rafinoza i t. d.

Według v. Ekensteina i Blanksma reakcja Seliwanowa powoduje się przez powstawanie ω-oksymetylofurfurolu z ketoz[2]):



który powstaje także z aldoz, lecz znacznie trudniej i powoduje reakcję Molischa-Udránszkyego (por. wyżej). Wreszcie, gdy ketozy dają 20% oksymetylofurfurolu, aldozy dają zaledwie 1%.

Pragnąc zastosować reakcję Seliwanowa do wykrywania lewulozy w moczu należy warunki dobrać tak, aby aldozy o ile możności jeszcze nie ulegały zmianie. Następujący przepis pochodzi od Pinoffa[3]). Przygotowuje się mieszaninę 700 cm^3 alkoholu 96%-go i 206 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. 5 cm^3 tej mieszaniny zadaje się 1—2 cm^3 moczu, 6 cm^3 absol. alkoholu i 0·5 cm^3 5%-go roztworu rezorcyny w alkoholu. Przy ogrzewaniu tej mieszaniny we wrzącej kąpieli wodnej tylko lewuloza i jej pochodne dają zabarwienie czerwone. Glikoza daje w tych warunkach dopiero po 20 minutach reakcję. Rosin[4]) proponuje uczulenie reakcji w sposób następujący: ochłodzony roztwór, z którego barwnik może się częściowo wydzielić w postaci kłaczków, alkalizuje się zapomocą stężonego roztworu węglanu sodowego, przyczem odcień staje się pomarań-

[1]) Ofner. Monatsheft f. Ch. 25, 611 (1904) twierdzi wprawdzie, że d-mannoza i maltoza dają przy długiem ogrzewaniu reakcję dodatnią.

[2]) Porównaj też Ville i Derrien, Chem. Centralblatt **1909**, II. 1699. Ekenstein i Blanksma, Chem. Centr. **1909**, I. 1509.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **38**, 3314 (1905).

[4]) Z. f. physiol. Ch. **38**, 555 (1903); **41**, 549 (1904).

czowy. Następnie kłóci się z alkoholem amylowym; barwnik ulega rozpuszczeniu, dając roztwór żółty fluoryzujący zielonkawo. Pod wpływem dodatku zwykłego alkoholu odcień staje się różowy, a w widmie zauważyć można smugę pomiędzy *E* i *b*, w stężonych zaś roztworach występuje jeszcze smuga przy linji *F*.

3. Zdolność benzoilowania się węglowodanów może służyć do wyosobnienia tych ciał z różnych roztworów, mało jednak nadaje się do utożsamienia ich. Benzoilowanie wykonywa się, kłócąc alkaliczny roztwór węglowodanów z chlorkiem benzoilowym; podstawieniu przez grupy benzoilowe ulegają niektóre albo wszystkie wodory układów hydroksylowych, tkwiących w cząsteczkach cukrów.

Mocz traktowany w ten sposób według Bauma[1]) względnie Baumanna i Schottena[2]) chlorkiem benzoilowym w obecności NaOH daje mieszaninę estrów, których oddzielić i wyosobnić w stanie jednolitym niepodobna.

Mocz normalny daje od 0·138—1·309 gr. mieszaniny różnych estrów benzoesowych z litra. W przypadkach cukrzycy ilość ta się wzmaga. Uzyskane estry mogą być zmydlone gładko zapomocą zimnego alkoholowego roztworu Na OH. Wrzące kwasy mineralne lub ługi wodne powodują wprawdzie zmydlenie, ale jednocześnie częściowy rozkład wytworzonych węglowodanów.

4. Sole węglowodanów. Cukry posiadają dzięki nagromadzeniu w ich cząsteczkach grup wodorotlenowych charakter ciał słabo kwaśnych. Z punktu widzenia analitycznego na uwagę zasługują jedynie sole ołowiu, miedzi i wapniowców.

Monozy i biozy strącają się z wodnych roztworów przez zasadowy octan ołowiawy w obecności amonjaku. Powstające osady mogą być zbierane na sączkach, przemywane wodą i rozkładane siarkowodorem, przyczem uzyskuje się węglowodany wolne obok PbS. W kwaśnych lub obojętnych roztworach strącenie niema miejsca[3]), okoliczność, którą niejednokrotnie można

---

[1]) Tamże 9, 465 (1885).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 3220 (1886).
[3]) Z wyjątkiem mannozy.

wyzyskać analitycznie. Zasadowy octan ołowiawy, czyli t. zw. ocet ołowiowy przygotowuje się najlepiej w sposób następujący: [1]) 2 części octanu ołowiawego i 1 część wodorotlenku ołowiawego rozpuszcza się w 3 częściach gorącej wody. Po ochłodzeniu w płynie krystalizuje się zasadowy octan ołowiawy, z którego przygotowuje się następnie roztwór dziesięcioprocentowy.

Glikoza strąca się siarczanem miedziowym i wodorotlenkiem potasowym w myśl równania:

$$C_6H_{12}O_6 + 5CuSO_4 + 10NaOH = 5Na_2SO_4 + C_6H_{12}O_6 . 5Cu(OH)_2.$$

Działaniem roztworu siarczanu lub octanu miedziowego w amonjaku można według Guigneta [2]) strącić glikozę, galaktozę, dulcyt, mannit; nie strąca się natomiast lewuloza. Laktobioza i cukier trzcinowy strącają się natychmiast. Odczynnik przygotowuje się w ten sposób, że roztwór amonjaku nasyca się stopniowo octanem miedziowym, gotuje krótki czas i ochładza. Zapomocą nierozpuszczalnych osadów miedziowych można oddzielać z dobrym skutkiem złożone węglowodany od ciał białkowych. Uzyskany osad przemywa się alkoholowym rozcieńczonym KOH tak długo, jak przesącze dają reakcję biuretową.

Z pośród związków z wapniowcami na szczególną uwagę zasługuje połączenie lewulozy z wapniem i glikozy z barem. Powstają one przy mieszaniu alkoholowych roztworów glikozy z wodzianem wapniowym względnie barowym. Także biozy i wielocukrowce dają nierozpuszczalne związki wapniowcowe. W technice przy przeróbce melasy mają znaczenie połączenia strontowe cukru trzcinowego.

5. Zdolność skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła odgrywa w ilościowej analizie węglowodanów wielką rolę. Miarą czynności optycznej jest jak wiadomo t. zw. skręcanie właściwe wyrażone przez wzory [3]):

$$[\alpha]_D = \frac{100\ \alpha}{lc} \text{ albo } \frac{100\ \alpha}{lpd},$$

gdzie α oznacza zauważony kąt skręcania roztworu, l długość

[1]) Fischer i Mayer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **22**, 363 (1889).

[2]) C. r. **109**, 528 (1889).

[3]) Por. str. 33

rurki polaryzacyjnej wyrażoną w decymetrach, *c* koncentrację t. j. ilość gramów ciała w 100 cm^3 roztworu, *p* zawartość procentową t. j. ilość gramów ciała czynnego w 100 gr. roztworu, a *d* ciężar właściwy polaryzowanego roztworu.

Przy wykonywaniu oznaczeń pamiętać należy o zjawisku t. zw. multirotacji, polegającem na tem, że świeżo przygotowane roztwory niektórych węglowodanów skręcają silniej, aniżeli roztwory stare. Stan cząsteczek powodujących to zjawisko może być łatwo zmieniony przez zagotowanie płynu, albo też przez dodanie małej ilości amonjaku. Następnie zważyć trzeba, że obecność niektórych ciał znacznie wpływa na siłę skręcania, n. p. alkohol, borany, kompleksowe związki uranu, miedzi, wolframu i ołowiu mogą spotęgować skręcanie. Na nieobecność ołowiu zatem w płynach traktowanych octanem ołowiawym w celu usuwania zanieczyszczeń należy zwracać szczególniejszą uwagę. O ile możności należy się wystrzegać stosowania alkalicznych roztworów ołowiu do odmętniania i odbarwiania płynów mających podlegać polaryzacji, a natomiast używać w kwaśnym roztworze octanu ołowiu lub rtęci. W badaniach mających na oku większą precyzję wskazane jest zawsze usuwanie ciężkiego metalu przez siarkowodór.

Oprócz węglowodanów może mocz zawierać jeszcze inne ciała optycznie czynne, jak kwas d-mleczny, sprzężone kwasy glikoronowe, l-β-hydroksymasłowy kwas, ciała białkowe i ich produkty rozkładu.

Stopień skręcania moczów normalnych wynosi do —0·05°.

6. Z d o l n o ś ć w y t w a r z a n i a h y d r a z o n ó w. Monozy należą do ciał t. zw. tautomerycznych, które mogą reagować w myśl wzoru aldehydowego lub ketonowego. Zgodnie z tem reagują one z fenilohydrazynem, na co wskazał po raz pierwszy E. F i s c h e r[1]). Reakcja zachodzi w myśl wzorów:

$$\ldots CH \,.\, OH \,.\, CHO + H_2N \,.\, NHC_6H_5 =$$
$$\underset{\text{aldoza}}{} = H_2O + \ldots CH \,.\, OH \,.\, CH : N \,.\, NH \,.\, C_6H_5$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 579 (1884), **20**, 821 (1887) **23**, 2118 (1890).

$$\ldots CH . OH . CO . CH_2OH + H_2N . NHC_6H_5 =$$
$$\text{ketoza} \quad = H_2O + \ldots CH . OH . \underset{\substack{|\\ CH_2 . OH.}}{C} = N . NH . C_6H_5$$

Zwykle fenilohydrazony nie nadają się jednak do identyfikacji monoz, gdyż wyosobnienie ich jest trudne. Lepiej nadają się hydrazony otrzymane z pomocą p-bromofenilohydrazynu, p-nitrofenilohydrazynu, dwufenilohydrazynu lub β-naftylohydrazynu. Niektóre z nich wydzielają się prawie ilościowo przy zmieszaniu cukru z hydrazonem w roztworze alkoholowo-wodnym. Pożyteczność tych ciał powiększa jeszcze ta okoliczność, że pod wpływem czynników hydrolizujących można z nich regenerować cukry. Hydrolizę tę uskutecznia zwłaszcza łatwo kwas solny. Wygodna metoda rozkładu hydrazonów cukrów polega na traktowaniu ich aldehydami, jak benzoesowym lub mrówkowym, przyczem uwolniony hydrazyn łączy się natychmiast z aldehydem:

$$-CH = N . NH . C_6H_5 + C_6H_5 . CHO =$$
$$= -CH:O + C_6H_5CH:N . NHC_6H_5.$$

Nadmiar użytego aldehydu można łatwo usunąć; aldehyd mrówkowy n. p. przez ogrzewanie, aldehyd benzoesowy wraz z jego hydrazonem przez ekstrakcję eterem.

7. Tworzenie osazonów jest własnością cukrów jeszcze więcej z powodów analitycznych cenioną, niż hydrazonów. Osazony w odróżnieniu od hydrazonów zawierają dwie reszty hydrazynowe:

$$\begin{matrix} | & & & | \\ CH . OH & + 2H_2N . NHC_6H_5 = 2H_2O + 2H + & & C = N . NH . C_6H_5 \\ | & & & | \\ CHO & & & C = N . NH . C_6H_5 \\ & & & | \\ & & & H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} | & & & \\ CO & + 2H_2N . NHC_6H_5 = 2H_2O + 2H + & & C = N . NH . C_6H_5 \\ | & & & | \\ CH_2 . OH & & & C = N . NH . C_6H_5 \\ & & & \\ & & & H \end{matrix}$$

Utworzony wolny wodór zużywa się do redukcji fenilohydrazynu, przemieniającego się w amonjak i anilinę. Na każdą zatem cząsteczkę aldozy lub ketozy potrzeba do wytworzenia osazonu trzech cząsteczek fenilohydrazynu.

Pod względem analitycznym osazony cukrów dlatego tak wielkie mają znaczenie, że tworzą się łatwo i wyosabniają się nietrudno z powodu stosunkowo małej rozpuszczalności, zwłaszcza w wodzie. Barwę posiadają przeważnie żółtą.

Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że niesymetryczny metylofenilohydrazyn nie daje z glikozą osazonu, natomiast, jak to wykrył Neuberg, reaguje z ketozami łatwo.

Następująca tabelka daje zestawienie ważniejszych osazonów cukrów:

	p t
l-arabinozofenilosazon	160°
l-arabinozo-p-bromofenilosazon . .	196°—200°
l-ksylozo-fenilosazon	158°
l-ksylozo-bromofenilosazon . . .	208°
ramnozofenilosazon	180°
d-glikozofenilosazon	205°
d-glikozo-p-bromofenilosazon . . .	222°
d-galaktozo-fenilosazon	188°—193°
d-fruktozometylofenilosazon . . .	153°
d-sorbinosazon	164°
maltozofenilosazon	205°
laktozofenilosazon.	210°
p-bromofenilosazon kwasu d-glikoronowego	216°

Przy wykonywaniu próby osazonowej należy bacznie zwracać uwagę na czystość stosowanego fenilohydrazynu. Barwa jego powinna być jasno-żółta; w dziesięciokrotnej ilości mieszaniny złożonej z 10 cm^3 $50^{0}/_{0}$-go kwasu octowego i 90 cm^3 wody powinien się w zupełności rozpuścić. Wielkiego nadmiaru fenilohydrazynu należy się wystrzegać, gdyż rozpuszczalność osazonu jest tem mniejsza im mniej hydrazynu roztwór zawiera.

Wykonanie próby osazonowej w moczu jest bardzo proste:

mocz zadaje się roztworem fenilohydrazynu w 30—50%-wym kwasie octowym i ogrzewa mieszaninę w kąpieli wodnej. — W obecności większych ilości cukru osazon zaczyna się wydzielać z gorącego jeszcze płynu w postaci żółtych igiełek, a ilość osadu zwiększy się po ochłodzeniu. Osad zbiera się na sączku i w razie gdy przylegają do niego bezkształtne cząstki przemywa się go, ewentualnie po wysuszeniu, alkoholem metylowym, acetonem, eterem lub ligroiną. Do ścisłej identyfikacji osazonu z reguły nie wystarcza oznaczenie punktu topliwości; należy wykonać elementarną analizę przekrystalizowanego preparatu i ewent. oznaczenie specyficznego skręcenia płaszczyzny polaryzowanego światła.

8. Zdolność fermentowania się cukrów może także być wyzyskana do wykrywania ich w moczu. Fermentację alkoholową powodują w pierwszym rzędzie drożdże piwne *(saccharomyces cerevisiae)*. Główny przebieg przemiany odzwierciedla się w równaniu:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5OH,$$

a wydzielający się bezwodnik węglowy może służyć za miarę ilości sfermentowanego cukru, przyczem uwzględnić należy, że choć opierająca się na powyższem równaniu spodziewana produkcja bezwodnika węglowego powinna wynosić 48·89%, w rzeczywistości otrzymuje się tylko 46·54%, gdyż obok głównej reakcji fermentacyjnej odbywają się inne, następstwem których jest wytwarzanie się kwasu mlecznego, gliceryny, kwasu bursztynowego i innych. Drożdże dodane do moczu spotykają dostateczną ilość ciał organicznych i nieorganicznych potrzebnych do ich rozwoju. Ilość dodawanych drożdży musi się normować ilością zawartego w moczu cukru. Zwykle wystarczy dodatek 1 gr. świeżych prasowanych drożdży na 10 cm^3 moczu. Optimum temperatury podają różnie: 24—28° lub 30—34°, ale i w temperaturze zwyczajnej zachodzi powolna fermentacja. Po 48 godzinach proces fermentacyjny jest zwykle skończony, nawet w przypadku obecności większych ilości cukru. Wykonywując próbę fermentacyjną w moczu w celu stwierdzenia obecności fermentującego się cukru posługujemy się aparacikiem Schroettera, w którym zjawisko wydzielania się bezwodnika węglowego łatwo daje się spostrzec. Aparacik (fig. 51) napełnia

się zawiesiną 2 gr. drożdży i 20 cm³ moczu, umieszczając go w takiej pozycji, aby płyn wypełnił całkowicie ramię zamknięte; obracając go następnie szybkim ruchem do położenia pionowego spowodujemy utrzymanie się płynu w równowadze dzięki ciśnieniu atmosferycznemu. Następnie dolewamy jeszcze tyle rtęci, aby spowodować szczelne zamknięcie kolanka aparatu, i umieszczamy go w temp. około 30°. W razie obecności cukru niebawem zauważymy w pionowej rurce wydzielenie się gazu, który wypychać będzie stopniowo płyn do otwartego ramionka. W celu uniknięcia błędów należy równocześnie wykonać dwie ślepe próby. Do jednej używa się 2 gr. drożdży i 0·5%-wego roztworu glikozy, a do drugiej dodaje się zawiesiny drożdży. Pierwsza ma na celu skontrolowanie żywotności drożdży, a druga nieobecności w drożdżach ciał mogących wydzielać bezwodnik węglowy.



Fig 51

Jeżeli zachodzi obawa, że badany mocz zawiera bakterje, które mogą wydzielać z innych składników CO_2, zwłaszcza z mocznika, natenczas należy mocz zakwasić kwasem winowym i wysterylizować go przez zagotowanie. Próba fermentacyjna stała się wogóle mniej pewną, gdy Neuberg i Hildesheimer[1]) wykazali, że drożdże mogą powodować wydzielanie CO_2 z takich ciał jak kwas glicerynowy, pyrogronowy, mleczny, cytrynowy, winny, masłowy, gliceryno-fosforowy, cystyna i inne.

Zapomocą próby fermentacyjnej można wykazać cukier w razie obecności 0·1%. Stosując mocz pozbawiony przez gotowanie powietrza i sterylizowany — 0·05%. Fermentacji ulegają następujące cukry spotykane w moczu: d-glikoza, d-lewuloza, d-mannoza, d-galaktoza, cukier trzcinowy, cukier mleczny i niektóre dekstryny.

Na zasadzie ilości wydzielonego bezwodnika można wreszcie wnioskować także o ilości cukru obecnego w moczu. Skonstruowano kilka aparacików, które umożliwiają mierzenie CO_2.

¹) Biochem. Z. **31**, 170 (1911).

Najwięcej rozpowszechnionym jest aparat Lohnsteina [1]) (figura 52).

Manipulacje tym aparatem opisuje Lohnstein jak następuje: przed użyciem usuwa się skalę przyczepioną do długiego ramienia i wlewa rtęć w ilości podanej dla każdego aparatu. Kawałek drożdży prasowanych wielkości fasoli rozcieńcza się 2—3-krotną objętością wody, a 0·5 cm³ moczu, pobranego pipetą dodaną do aparatu, umieszcza się na rtęci, umieszczonej w kulistem wydęciu aparatu. Następnie przemywa się pipetę czystą wodą i dodaje zapomocą niej do moczu 2—4 krople zawiesiny drożdżowej, poczem układa się korek szklanny w takiej pozycji, aby oba otworki znalazły się obok siebie, przez co zajdzie komunikacja wnętrza aparatu z powietrzem. Teraz umieszcza się skalę na wysokiem ramieniu i ustawia rtęć na punkcie zerowym, pochylając nieco aparat; w tym momencie obraca się korek tak dalece, aby nastąpiła przerwa w komunikacji wnętrza aparatu i powietrza. Rtęć wówczas pozostanie w pierwotnej pozycji, t. j. menisk wskaże punkt zerowy. Po umieszczeniu ostrożnem ciężarka na zamknięciu szklannem, pozostawia się całość w spokoju w temp. zwyczajnej (18—20°). Po 8—12 godzinach proces fermentacyjny jest ukończony, co się poznaje po tem, iż rtęć nie podnosi się więcej w rurce prawej. Zawartość cukru odczytuje się na skali oznaczonej „20° C“ lub „35° C“. Pragnąc wykonać drugie oznaczenie obraca się zamknięcie szklanne tak, aby oba otwory stanęły naprzeciwko siebie, skutkiem czego rtęć opadnie do pierwotnego stanu, usuwa się zamknięcie wraz z ciężarkiem na niem spoczywającym, a następnie mocz zapomocą bibuły lub waty i przemywa kilkakrotnie małemi ilościami wody.



Fig 52.

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. **1899**, 1671. Aparatu dostarcza firma Noffke et Co Berlin S. W. 47. Jorkstrasse 19.

Wagner opisał „sacharomanometr“, który w konstrukcji jest prostszy. niż powyżej opisany aparat i daje dość dokładne wyniki.

9. Zachowanie się węglowodanów wobec wodorotlenków potasowców zależy od koncentracji tych ostatnich. Rozcieńczone alkalja powodują, jak to podał Lobry de Bruyn i Alb. van Ekenstein[1]), wzajemną przemianę d-glikozy, d-mannozy i d-fruktozy. Z faktem tym należy się liczyć także przy badaniu moczu; pojawianie się n. p. d-fruktozy w alkalicznym moczu może być spowodowane przekształceniem pierwotnie obecnego cukru gronowego (glikozy). Stężone roztwory wodorotlenków alkaljów powodują daleko idące rozkłady cukrów. Heksozy i pentozy dają kwas d-l-mleczny, a przejściowo wytwarza się zapewne aldehyd glicerynowy, dwuhydroksyaceton i inne. Tworzeniu się tych ciał towarzyszy powstawanie zabarwienia żółtego, ewent. ciemno-brunatnego. Na zjawisku tem polega próba Moore'a i Hellera[2]) na cukry. 2—3 cm^3 moczu zadaje się stężonym roztworem wodorotlenku potasu i ogrzewa; w razie obecności większych ilości cukru powstaje mniej lub więcej intensywne zabarwienie brunatne płynu i piany. Obecność większych ilości soli amonowych utrudnia reakcję, zbrunatnienie w tych razach występuje później. Zważyć przytem trzeba, że obecność w moczu kwasu homogentyzynowego i mucyny powoduje również reakcję Moore'a i Hellera.

Wodorotlenki wapniowców powodują innego rodzaju przemiany, badane głównie przez Kilianiego[3]), powstają mianowicie t. zw. kwasy sacharynowe, n. p.:

$$CH_2 . OH . CH_2 . \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}} . OH—CH . OH . CH_2 . OH$$ kw. parasacharynowy z cukru mlecznego,

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} . OH . COOH$$ kw. sacharynowy z d-glikozy,

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH_2 . CH . OH . COOH$$ kw. metasacharynowy z d-galaktozy,

---

[1]) Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 213 (1895).

[2]) The Lancet **2**, (1884), Hellers Archiv. **1**, 212, 292 (1844).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1302 (1884) **35**, 3528 (1902), **37**, 1200, 3612 (1904).

$CH_2 . OH . CH . OH . CH_2 . C . OH . COOH$ (with $CH_2 . OH$ attached to C) — kw. izosacharynowy z maltozy i cukru mlecznego.

Biozy nie ulegają przemianom Lobry de Bruyna i Eckensteina. Korzystając z tego faktu Jolles[1]) proponuje metodę oznaczania cukru trzcinowego, obok monoz, polegającą na traktowaniu 1—2% roztworów $\frac{n}{10}$ roztworem KOH w temp. 37°. Monozy przekształcając się, dają mieszaninę nie skręcającą płaszczyzny polaryzowanego światła, podczas gdy cukier trzcinowy, jako niezmieniony, czynność swoją zachowuje.

10. Przemiany węglowodanów pod wpływem kwasów. W temp. niskich rozcieńczone roztwory kwasów mineralnych nie wywierają wpływu na węglowodany. W temp. wyższych zachodzą przemiany, łatwiej w przypadku ketoz aniżeli aldoz.

Ogrzewanie z stężonemi roztworami kwasów mineralnych powoduje energiczny rozkład węglowodanów; heksozy dają przytem duże ilości kwasu lewulinowego $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, a pentozy furfurol, metylopentozy — metylofurfurol, tetrozy prawdopodobnie kwas mleczny obok mrówkowego, a triozy metylogliokśal $CH_3 . CO . CHO$.

Chemja szczegółowa monoz spotykanych w moczu.

Z pośród monoz spotykano dotychczas w moczu tylko pentozy i heksozy.

1. Pentozy. Na obecność ich w moczu po raz pierwszy wskazali Salkowski i Jastrowitz[2]). Rozróżnia się dwa rodzaje pentozurji: chemiczną i alimentarną.

α) Pentozurja chemiczna.

Przyczyna pentozurji chemicznej dotychczas nie została wyjaśniona; niektórzy przypuszczają, że pentoza zjawiająca się w moczu jest następstwem procesów syntetycznych, odbywających się w ustroju. Mocze zawierające pentozę, o ile nie za-

[1]) Bioch. Z. 29, 152 (1910).
[2]) Centralbl. f. mediz. Wissensch. **1892**, 337.

wierają jednocześnie optycznie czynnych ciał, nie skręcają płaszczyzny polaryzowanego światła. Fakt ten zgadza się z twierdzeniem Neuberga [1]), iż pentoza moczu jest identyczna z l-d-arabinozą. Nie jest rzeczą wykluczoną, iż pentoza moczu zawdzięcza pochodzenie swoje galaktozie; za tem przemawiają z jednej strony argumenty czysto chemiczne, z drugiej spostrzeżenie Luzzatta [2]), według którego ilość pentozy w przypadkach pentozurji ulega powiększeniu po spożywaniu galaktozy. Inne cukry a nawet pentozy, znajdujące się w środkach spożywczych, takiego wpływu nie mają. Na uwagę zasługuje także spostrzeżenie Neuberga i Wohlgemutha [3]), według których racemiczna arabinoza podana w pokarmie ulega w ustroju w ten sposób przemianie, że tylko komponenta prawa (d-arabinoza) zjawia się w moczu.

Pentozurja może występować u danego osobnika bardzo uporczywie, nawet przez całe życie, bez widocznych dla niego niekorzystnych następstw.

Mocz zawierający pentozę posiada zdolności redukcyjne. Zjawisko wydzielenia Cu_2O zachodzi najczęściej raptownie, po dłuższem gotowaniu. Fakt ten tłumaczy się może według Neuberga tem, że arabinoza znajduje się w moczu w postaci ureidu, który przez pewien czas opiera się działaniu soli miedziowych. Z możliwością tą należy się liczyć przy ilościowem oznaczeniu pentozy w moczu.

β) Pentozurja alimentarna.

Pentozy pokarmów wydzielają się częściowo bez zmiany w moczu człowieka i wyższych zwierząt i to stosunkowo bardzo szybko. Ksylozę n. p. spotkano w moczu już w $3^1/_2$ godz. po spożyciu. Owoce, jak porzeczki, śliwy i wiśnie, zawierające pokaźniejsze ilości pentoz, mogą dać powód do pentozurji; w licznych tego rodzaju przypadkach stwierdzono w moczu 0·2—0·5% pentozy.

Niekiedy pentozurja towarzyszy glikozurji, na co wskazali

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33, 2243 (1900).
[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 87 (1905).
[3]) Z. f. physiol. Ch. 35, 41 (1902).

Külz i Vogel[1]). O pochodzeniu pentozy w tych razach nic nie wiadomo.

γ) l-Arabinoza.

Konfigurację jej oddaje wzór:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C\ \ OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Ciało to krystalizuje się w małych pryzmatach, topiących się po wysuszeniu w 100° w temp. 160°. Roztwór wodny skręca w prawo, $[\alpha]_D^{20} = +104{\cdot}4$ do $105{\cdot}3^\circ$. Świeże roztwory wykazują zjawisko mutarotacji, która znika po ogrzaniu płynu lub dodaniu kropli amonjaku.

Ogrzewanie l-arabinozy samej, a zwłaszcza z kwasami mineralnemi, powoduje rozkład jej na furfurol:

$$C_5H_{10}O_5 = 3H_2O + C_4H_3O \,.\, CHO.$$

l-Arabinoza daje próbę redukcyjną, jak również floroglicynową i orcynową. Pod wpływem wody bromowej powstaje l-arabonowy kwas, a kwas azotowy przemienia ją w l-trójhydroksyglutarowy. Z pośród pochodnych l-arabinozy na uwagę zasługują: p-bromofenilohydrazon

$$CH_2 \,.\, OH \,.\, (CH \,.\, OH)_3 \,.\, CH : N \,.\, NHC_6H_4Br,$$

kryształki bezwodne o p. t. 162°, wytwarzające się bardzo łatwo przy zmieszaniu cukru i hydrazynu w roztworze alkoholowo-wodnym.

Fenilosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$ wytwarza się przy ogrzewaniu wodnego roztworu l-arabinozy z trzema częsteczkami octanu fenilohydrazynu na kąpieli wodnej w ciągu godziny. Płyn sączy się na gorąco; w przesączu osadza się osazon w postaci żółtych

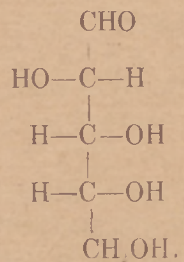
---

[1]) Z. f. Biologie 32, 185 (1895).

igiełek o p. t. 158—161°. $[\alpha]_D = + 18{\cdot}9^0$. Na uwagę zasługuje, iż osazon ten, w przeciwstawieniu do glikosazonu, rozpuszcza się stosunkowo łatwo we wrzącej wodzie.

Drożdże nie fermentują l-arabinozy, natomiast pewne bakterje mogą rozkładać ją z wydzieleniem wodoru, bezwodnika węglowego, kwasu octowego i alkoholu.

δ) d-Arabinoza



Po raz pierwszy otrzymał ją syntetycznie Wohl[1]). W naturze znaleziono ją w nowszych czasach, mianowicie Wilhelmj[2]) w burakach cukrowych.

δ) d-l-Arabinoza.

Arabinoza racemiczna krystalizuje się w twardych kryształkach o p. t. 163·5—164·5°. Najlepszy środek krystalizacyjny — alkohol metylowy. Posiada smak słodki, nie fermentuje się. Do ważniejszych pochodnych należą: d-l-arabinozo-p-bromofenilohydrazon p. t. 160°, fenilosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$ p. t. 166—167°. Według Jollesa[3]) osazon ten w odróżnieniu od glikosazonu zabarwia się pod wpływem roztworu waniliny w kwasie solnym na czerwono.

Ilościowe oznaczenie pentoz w moczu.

a) Zapomocą redukcji. 1·0 gr. arabinozy wydziela z 100 cm³ roztworu Fehlinga 1·832 gr. Cu w postaci Cu_2O.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 26, 730 (1893).
[2]) Chem. Centralbl. 1909, II, 1667.
[3]) Centralbl. f. innere Medizin 26, 1049 (1905).

1 cm^3 roztworu Fehlinga redukuje się przez 0·004303 gr. arabinozy. Stosując odczynnik Osta stwierdzono wydzielenie się 0·152 gr. Cu przez 0·050 gr. arabinozy przy 10-cio minutowem ogrzewaniu.

b) Zapomocą oznaczania furfurolu. Pentozy, jak również pentozany i kwas glikoronowy (także sprzężony) dają przy ogrzewaniu z chlorowodorem furfurol, który z kolei oznaczyć można różnemi metodami. Wydajność furfurolu nie jest teoretyczna, albowiem część wspomnianych ciał przemienia się w związki huminowe i kwas mrówkowy. Pracując jednak zawsze w jednakowych warunkach, można ten błąd wyeliminować. Eksperymentalnie metodę tę opracował Tollens[1]) ze swoimi uczniami. Mocznik moczu należy usunąć, albowiem furfurol łączy się z tem ciałem, dając dość trwałą pochodną. W tym celu zaleca Tollens traktowanie 250 cm^3 moczu, 150 cm^3 octu ołowiowego i 5 cm^3 amonjaku. Osad zbiera się na lejku porcelanowym z sitem, przemywa dokładnie wodą (750 cm^3) i suszy. Następnie umieszcza się go wraz z papierowym sączkiem w kolbce destylacyjnej z jenajskiego szkła, dodaje 100 cm^3 12°/₀ kwasu solnego i destyluje energicznie, posługując się nasadką, przeciwdziałającą przepryskiwaniu płynu. Po oddestylowaniu każdych 30 cm^3 dopuszcza się do kolbki destylacyjnej 30 cm^3 12°/₀-go kwasu solnego. Destyluje się tak długo, dopóki kropla destylatu nie przestanie dawać reakcji furfurolowej z octanem anilinowym. Zwykle trzeba przedestylować 400 do 550 cm^3, do czego potrzeba 50—60 minut czasu. Po ukończeniu destylacji dodaje się do destylatu, zebranego w kolbie Erlenmeyera o pojemności 750 cm^3, dwa razy tyle floroglicynu, rozpuszczonego w ciepłym kwasie solnym (cięż. wł. 1·06), ile spodziewamy się furfurolu (zwykle wystarcza 0·25 gr. na każde 250 cm^3 moczu) i uzupełniamy objętość płynu dokładnie do 500 cm^3. Niebawem płyn zabarwia się na żółto-brunatno i floroglicyd furfurolu wydziela się w postaci czarno-zielonego osadu. Zbiera się go na tyglu Goocha z filtrem azbestowym, wysuszonym w 100° do stałej wagi, i przemywa 150 cm^3 wody destylowanej. Następnie suszy się tygiel wraz z osadem dokładnie

[1]) Z. f. physiol. Ch. 36, 239 (1902).

w ciągu 4 godzin i waży. Do znalezionej wagi osadu dodaje się na 550 cm^2 destylatu 0·0052, a na 650 cm^6 — 0·0061 gr., ażeby skompensować stratę spowodowaną przez rozpuszczalność floroglicydofurfurolu. Odjąć natomiast należy za podwójny hartowany filter o średnicy 10 cm, użyty do filtrowania osadu ołowiowego, 0·013 gr.

W normalnym moczu znalazł Tollens około 0·2 gr. floroglicydofurfurolu w 24 godzinach, pochodzącego prawdopodobnie głównie ze związków kwasu glikoronowego. Obliczenie ostateczne furfurolu, pentozy i pentozanów uskutecznia się według następujących schematów. Jeżeli ilość floroglicydo-furfurolu *a* wynosi więcej niż 0·300 gr., wówczas:

furfurol $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 0{\cdot}5180$
pentoza $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 1{\cdot}0025$
pentozan $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 0{\cdot}8822$

Jeżeli zaś ilość floroglicydofurfurolu wynosiła mniej niż 0·300 gr., wówczas:

furfurol $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 0{\cdot}5170$
pentoza $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 1{\cdot}0156$
pentozan $= (a + 0{\cdot}0052) \,.\, 0{\cdot}8935$ [1])

Jeszcze wygodniejsze jest stosowanie tabeli umieszczonej na stronie 263—267, z której można odczytać ilość pentozy, arabinozy i ksylozy i odpowiednich węglowodanów złożonych, arabanu i ksylanu, na mocy eksperymentalnie oznaczonych ilości floroglicydofurfurolu. Liczby dwóch ostatnich kolumn tabeli stosuje się wówczas, gdy ma się do czynienia z mieszaniną pentoz.

2. Heksozy. W moczu spotkano następujące heksozy; d-glikozę, d-mannozę, d-fruktozę, d-galaktozę.

---

[1]) E. Kröber. Z. f. physiol. Ch. 36. Zamiast 0·0052 ewent. 0·0061, por. wyżej.

Tabela do przeliczania floroglicydu na furfurol, pentozan i t. d.

Floroglicyd	Furfurol	Arabinoza	Araban	Ksyloza	Ksylan	Pentoza	Pentozan
0·030	0·0182	0·0391	0·0344	0·0324	0·0285	0·0358	0·0315
0·031	0·0188	0·0402	0·0354	0·0333	0·0293	0·0368	0·0824
0·032	0·0193	0·0413	0·0363	0·0342	0·0301	0·0378	0·0333
0·033	0·0198	0·0424	0·0373	0·0352	0·0309	0·0388	0·0341
0·034	0·0203	0·0435	0·0383	0·0361	0·0317	0·0398	0·0850
0·035	0·0209	0·0446	0·0393	0·0370	0·0326	0·0408	0·0359
0·036	0·0214	0·0457	0·0402	0 0379	0·0334	0·0418	0·0368
0·037	0·0219	0·0468	0·0412	0·0388	0·0342	0·0428	0·0377
0·038	0·0224	0·0479	0·0422	0·0398	o·0350	0·0439	0·0886
0·039	0·0229	0·0490	0·0431	0 0407	0·0358	0·0449	0·0395
0·040	0·0235	0·0501	0·0441	0 0416	0·0366	0·0459	0·0404
0·041	0·0240	0·0512	0·0451	0·0425	0·0374	0·0469	0·0413
9·042	0·0245	0·0523	0·0460	0·0434	0·0382	0·0479	0·0422
0·043	0·0250	0·0534	0·0470	0·0443	0·0390	0·0489	0·0431
0·044	0·0255	0·0545	0·0480	0·0452	0·0398	0·0499	0·0440
0.045	0·0260	0·0556	0·0490	0·0462	0·0406	0·0509	0·0448
0·046	0·0266	0·0567	0·0499	0·0471	0·0414	0·0519	0·0457
0·047	0·0271	0·0578	0·0509	0·0480	0·0422	0·0529	0·0466
0·048	0·0276	0·0589	0·0519	0·0489	0·0430	0·0539	0·0475
0·049	0·0281	0·0600	0·0528	0·0498	0·0438	0·0549	0·0484
0·050	0·0286	0·0611	0·0538	0·0507	0·0446	0·0559	0·0492
0·051	0·0292	0·0622	0·0548	0·0516	0·0454	0·0569	0·0501
0·052	0·0297	0·0633	0·0557	0·0525	0·0462	0·0579	0·0510
0·053	0·0302	0·0644	0·0567	0·0534	0·0470	0·0589	0·0519
0·054	0·0307	0·0655	0·0576	0·0543	0·0478	0·0599	0·0528
0·055	0·0312	0·0666	0·0586	0 0553	0·0486	0·0610	0·0537
0·056	0·0418	0·0677	0·0596	0·0562	0·0494	0·0620	0·0546
0·057	0·0323	0·0688	0·0605	0·0571	0·0502	0·0630	0·0555
0·058	0·0328	0·0699	0·0615	0·0580	0·0510	0·0640	0·0564
0·059	0·0333	0·0710	0·0624	0·0589	0·0518	0·0650	0·0573
0·060	0·0338	0·0721	0·0634	0·0598	0·0526	0·0660	0·0581
0·061	0·0344	0·0732	0·0644	0·0607	0·0534	0·0670	0·0590
0·062	0·0349	0·0743	0·0653	0·0616	0·0542	0·0680	0·0599
0·063	0·0354	0·0754	0·0663	0·0626	0·0550	0·0690	0·0608
0·064	0·0359	0·0765	0·0673	0·0635	0·0558	0·0700	0·0617
0·065	0·0364	0·0776	0·0683	0·0644	0·0567	0·0710	0·0625
0·066	0·0370	0·0787	0·0692	0·0653	0·0575	0·0720	0·0634
0·067	0·0375	0·0798	0·0702	0·0662	0·0583	0·0730	0·0643
0·068	0·0380	0·0809	0·0712	0·0672	0·0591	0·0741	0·0652
0·069	0·0385	0·0820	0·0721	0·0681	0·0599	0·0751	0·0661
0·070	0·0390	0·0831	0·0731	0·0690	0·0607	0·0761	0·0670
0·071	0·0396	0 0842	0·0741	0·0699	0·0615	0·0771	0·0679
0·072	0·0401	0·0853	0·0750	0·0708	0·0623	0·0781	0·0688
0·073	0·0406	0·0864	0·0760	0·0717	0·0631	0·0791	0·0697
0·074	0·0411	0·0875	0·0770	0·0726	0·0639	0·0801	0·0706
0·075	0·0416	0·0886	0·0780	0·0736	0·0647	0·0811	0·0714
0·076	0·0422	6·0897	0·0789	0·0745	0·0655	0·0821	0·0722
0·077	0·0427	0·0908	0·0799	0·0754	0·0663	0·0831	0·0731
0·078	0·0432	0·0919	0·0809	0·0763	0·0671	0·0841	0·0740
0·079	0·0437	0·0930	0·0818	0·0772	0·0679	0·0851	0·0749
0·080	0·0442	0·0941	0·0828	0·0781	0·0687	0·0861	0·0758
0·081	0·0448	0·0952	0·0838	0·0790	0·0695	0·0871	0·0767
0·082	0·0453	0·0963	0·0847	0·0799	0·0703	0·0881	0·0776

Floroglicyd	Furturol	Arabinoza	Araban	Ksyloza	Ksylan	Pentoza	Pentozan
0·083	0·0458	0·0974	0·0857	0·0808	0·0711	0·0891	0·0785
0·084	0·0463	0·0985	0·0867	0 0817	0·0719	0·0901	0·0794
0·085	0·0768	0·0996	0·0877	0·0827	0·0727	0·0912	0·0803
0·086	0·0474	0·1007	0·0886	0·0836	0·0735	0·0922	0·0812
0·087	0·0479	0·1018	0·0896	0·0845	0·0743	0·0932	0·0821
0·088	0·0484	0·1029	0·0906	0·0854	0·0751	0·0942	0·0830
0·089	0·0489	0·1040	0·0915	0·0863	0·0759	0·0952	0·0838
0·090	0·0494	0·1051	0·0925	0·0872	0·0767	0·0962	0·0847
0·091	0·0499	0·1062	0·0935	0·0881	0·0775	0·0972	0·0856
0·092	0·0505	0·1073	0·0944	0·0890	0·0783	0·0982	0·0865
0·093	0·0510	0·1084	0·0954	0·0900	0·0791	0·0992	0·0874
0·094	0·0515	0·1095	0·0964	0·0909	0·0800	0·1002	0·0883
0·095	0·0520	0·1106	0·0974	0·0918	0·0808	0·1012	0·0891
0·096	0·0525	0·1117	0·0983	0·0927	0·0816	0·1022	0·0899
0·097	0·0531	0·1128	0·0993	0·0936	0·0824	0·1032	0·0908
0.098	0·0536	0·1139	0·1003	0·0946	0·0832	0·1043	0·0917
0·099	0·0541	0·1150	0·1012	0·0955	0·0840	0·1053	0·0926
0·100	0·0546	0·1161	0·1022	0 0964	0·0848	0·1063	0·0935
0·101	0·0551	0·1171	0·1032	0·0973	0·0856	0·1073	0·0944
0·102	0·0557	0·1182	0·1041	0·0982	0·0864	0·10[illegible]3	0·0953
0·103	0·0562	0·1193	0·1051	0·0991	0·0872	0·1093	0·0962
0·104	0·0567	0·1204	0·1060	0·1000	0·0880	0·1103	0·0971
0·105	0·0572	0·1215	0·1070	0·1010	0·0888	0·1113	0·0979
0·106	0·0577	0·1226	0·1080	0·1019	0·0896	0·1123	0·0988
0·107	0·0582	0·1237	0·1089	0·1028	0·0904	0·1133	0·0997
0·108	0·0588	0·1248	0·1099	0·1037	0·0912	0·1143	0·1006
0·109	0·0593	0·1259	0·1108	0·1046	0·0920	0·1153	0·1015
0·110	0·0598	0·1270	0·1118	0 1055	0·0928	0·1163	0·1023
0·111	0·0603	0·1281	0·1128	0·1064	0·0936	0·1173	0·1032
0·112	0·0608	0·1292	0·1137	0·1073	0·0944	0·1183	0·1041
0·113	0·0614	0·1303	0·1147	0·1082	0·0952	0·1193	0·1050
0·114	0·0619	0·1314	0·1156	0·1091	0·0960	0·1203	0·1059
0·115	0·0624	0·1325	0·1166	0·1101	0·0968	0·1213	0·1067
0·116	0·0629	0·1336	0·1176	0·1110	0·0976	0·1223	0·1076
0·117	0·0634	0·1347	0·1185	0·1119	0·0984	0·1233	0·1085
0·118	0·0640	0·1358	0·1195	0·1128	0·0992	0·1243	0·1094
0·119	0·0645	0·1369	0·1204	0·1137	0·1000	0·1253	0·1103
0·120	0·0650	0·1380	0·1214	0·1146	0·1008	0·1263	0·1111
0·121	0·0655	0·1391	0·1224	0·1155	0·1016	0·12[illegible]3	0·1120
0·122	0·0660	0·1402	0·1233	0·1164	0·1024	0·1283	0·1129
0·123	0·0665	0·1413	0·1243	0·1173	0·1032	0·1293	0·1138
0·124	0·0671	0·1424	0·1253	0·1182	0·1040	0·1303	0·1147
0·125	0·0676	0·1435	0·1263	0·1192	0·1049	0·1314	0·1156
0·126	0·0681	0·1446	0·1272	0·1201	0·1057	0·1324	0·1165
0·127	0·0686	0·1457	0·1282	0·1210	0·1065	0·1334	0·1174
0·128	0·0691	0·1468	0·1292	0·1219	0·1073	0·1344	0·1183
0·129	0·0697	0·1479	0·1301	0·1228	0·1081	0·1354	0·1192
0·130	0·0702	0·1490	0·1311	0·1237	0·1089	0·1364	0·1201
0.131	0·0707	0·1501	0·1321	0·1246	0·1097	0·1374	0·1210
0·132	0·0712	0·1512	0·1330	0·1255	0·1105	0·1384	0·1219
0·133	0·0717	0·1523	0·1340	0·1264	0·1113	0·1394	0·1227
0·134	0·0723	0·1534	0·1350	0·1273	0·1121	0·1404	0·1236
0·135	0·0728	0·1545	0·1360	0·1283	0·1129	0 1414	0·1244
0·136	0·0733	0·1556	0·1369	0·1292	0·1137	0·1424	0·1253
0·137	0·0738	0·1567	0·1379	0·1301	0 1145	0·1434	0·1262

Floro-glicyd	Furfurol	Arabi-noza	Araban	Ksyloza	Ksylan	Pentoza	Pento-zan
0·138	0·0743	0·1578	0·1389	0·1310	0·1153	0·1444	0·1271
0·139	0·0748	0·1589	0·1398	0·1319	0·1161	0·1454	0·1280
0·140	0·0754	0·1600	0·1408	0·1328	0·1169	0·1464	0·1288
0·141	0·0759	0·1611	0·1418	0·1337	0·1177	0·1474	0·1297
0·142	0·0764	0·1622	0·1427	0·1346	0·1185	0·1484	0·1306
0·143	0·0769	0·1633	0·1437	0·1355	0·1193	0·1494	0·1315
0·144	0·0774	0·1644	0·1447	0·1364	0·1201	0·1504	0·1324
0·145	0·0780	0·1655	0·1457	0·1374	0·1209	0·1515	0·1333
0·146	0·0785	0·1666	0·1466	0·1383	0·1217	0·1525	0·1342
0·147	0·0790	0·1677	0·1476	0·1392	0·1225	0·1535	0·1351
0·148	0·0795	0·1688	0·1486	0·1401	0·1233	0·1545	0·1360
0·149	0·0800	0·1699	0·1495	0·1410	0·1241	0·1555	0·1369
0·150	0·0805	0·1710	0·1505	0·1419	0·1249	0·1565	0·1377
0·151	0·0811	0·1721	0·1515	0·1428	0·1257	0·1575	0·1386
0·152	0·0816	0·1732	0·1524	0·1437	0·1265	0·1585	0·1395
0·153	0·0821	0·1743	0·1534	0·1446	0·1273	0·1595	0·1404
0·154	0·0826	0·1754	0·1544	0·1455	0·1281	0·1605	0·1413
0·155	0·0831	0·1765	0·1554	0·1465	0·1289	0·1615	0·1421
0·156	0·0837	0·1776	0·1563	0·1474	0·1297	0·1625	0·1430
0·157	0·0842	0·1787	0·1573	0·1483	0·1305	0·1635	0·1439
0·158	0·0847	0·1798	0·1583	0·1492	0·1313	0·1645	0·1448
0·159	0·0852	0·1809	0·1592	0·1501	0·1321	0·1655	0·1457
0·160	0·0857	0·1820	0·1602	0·1510	0·1329	0·1665	0·1465
0·161	0·0863	0·1831	0·1612	0·1519	0·1337	0·1675	0·1474
0·162	0·0868	0·1842	0·1621	0·1528	0·1345	0·1685	0·1483
0·163	0·0873	0·1853	0·1631	0·1537	0·1353	0·1695	0·1492
0·164	0·0878	0·1864	0·1640	0·1546	0·1361	0·1705	0·1501
0·165	0·0883	0·1875	0·1650	0·1556	0·1369	0·1716	0·1510
0·166	0·0888	0·1886	0·1660	0·1565	0·1377	0·1726	0·1519
0·167	0·0894	0·1897	0·1669	0·1574	0·1385	0·1736	0·1528
0·168	0·0899	0·1908	0·1679	0·1583	0·1393	0·1746	0·1537
0·169	0·0904	0·1919	0·1688	0·1592	0·1401	0·1756	0·1546
0·170	0·0909	0·1930	0·1698	0·1601	0·1409	0·1766	0·1554
0·171	0·0914	0·1941	0·1708	0·1610	0·1417	0·1776	0·1563
0·172	0·0920	0·1952	0·1717	0·1619	0·1425	0·1786	0·1572
0·173	0·0925	0·1963	0·1727	0·1628	0·1433	0·1796	0·1581
0·174	0·0930	0·1974	0·1736	0·1637	0·1441	0·1806	0·1590
0·175	0·0935	0·1985	0·1746	0·1647	0·1449	0·1816	0·1598
0·176	0·0940	0·1996	0·1756	0·1656	0·1457	0·1826	0·1607
0·177	0·0946	0·2007	0·1765	0·1665	0·1465	0·1836	0·1616
0·178	0·0951	0·2018	0·1775	0·1674	0·1473	0·1846	0·1625
0·179	0·0956	0·2029	0·1784	0·1683	0·1481	0·1856	0·1634
0·180	0·0961	0·2039	0·1794	0·1692	0·1489	0·1866	0·1642
0·181	0·0966	0·2050	0·1804	0·1701	0·1497	0·1876	0·1651
0·182	0·0971	0·2061	0·1813	0·1710	0·1505	0·1786	0·1660
0·183	0·0977	0·2072	0·1823	0·1719	0·1513	0·1896	0·1669
0·184	0·0982	0·2082	0·1832	0·1728	0·1521	0·1906	0·1678
0·185	0·0987	0·0093	0·1842	0·1738	0·1529	0·1916	0·1686
0·186	0·0992	0·2104	0·1851	0·1747	0·1537	0·1926	0·1695
0·187	0·0997	0·2115	0·1861	0·1756	0·1545	0·1936	0·1704
0·188	0·1003	0·2126	0·1870	0·1765	0·1553	0·1946	0·1712
0·189	0·1008	0·2136	0·1880	0·1774	0·1561	0·1955	0·1721
0·190	0·1013	0·2147	0·1889	0·1783	0·1569	0·1965	0·1729
0·191	0·1018	0·2158	0·1899	0·1792	0·1577	0·1975	0·1738
0·192	0·1023	0·2168	0·1908	0·1801	0·1585	0·1985	0·1747

Floro-glicyd	Furfurol	Arabi-noza	Araban	Ksyloza	Ksylan	Pentoza	Pento-zan
0·193	0·1028	0·2179	0·1918	0·1810	0·1593	0·1995	0·1756
0·194	0·1034	0·2190	0·1927	0·1819	0·1601	0·2005	0·1764
0·195	0·1039	0·2201	0·1937	0·1829	0·1609	0·2015	0·1773
0·196	0·1044	0·2212	0·1946	0·1838	0·1617	0·2025	0·1782
0·197	0·1049	0·2222	0·1956	0·1847	0·1625	0·2035	0·1791
0·198	0·1054	0·2233	0·1965	0·1856	0·1633	0·2045	0·1800
0·199	0·1059	0·2244	0·1975	0·1865	0·1641	0·2055	0·1808
0·200	0·1065	0·2255	0·1984	0·1874	0·1649	0·2065	0·1817
0·201	0·1070	0·2265	0·1994	0·1883	0·1657	0·2075	0·1826
0·202	0·1075	0·2276	0·2003	0·1892	0·1665	0·2085	0·1835
0·203	0·1080	0·2287	0·2013	0·1901	0·1673	0·2095	0·1844
0·204	0·1085	0·2298	0·2022	0·1910	0·1681	0·2105	0·1853
0·205	0·1090	0·2309	0·2032	0·1920	0·1689	0·2115	0·1861
0·206	0·1096	0·2320	0·2041	0·1929	0·1697	0·2125	0·1869
0·297	0·1101	0·2330	0·2051	0·1938	0·1705	0·2134	0·1878
0·208	0·1106	0·2341	0·2060	0·1947	0·1713	0·2144	0·1887
0·209	0·1111	0·2352	0·2069	0·1956	0·1721	0·2154	0·1896
0·210	0·1116	0·2363	0·2079	0·1965	0·1729	0·2164	0·1904
0·211	0·1121	0·2374	0·2089	0·1975	0·1737	0·2174	0·1913
0·212	0·1127	0·2384	0·2098	0·1984	0·1745	0·2184	0·1922
0·213	0·1132	0·2395	0·2108	0·1993	0·1753	0·2194	0·1931
0·214	0·1137	0·2406	0·2117	0·2002	0·1761	0·2204	0·1940
0·215	0·1142	0·2417	0·2127	0·2011	0·1770	0·2214	0·1948
0·216	0·1147	0·2428	0·2136	0·2020	0·1778	0·2224	0·1957
0·217	0·1152	0·2438	0·2146	0·2029	0·1786	0·2234	0·1966
0·218	0·1158	0·2449	0·2155	0·2038	0·1794	0·2244	0·1974
0·219	0·1163	0·2460	0·2165	0·2047	0·1802	0·2254	0·1983
0·220	0·1168	0·2471	0·2174	0·2057	0·1810	0·2264	0·1992
0·221	0·1173	0·2482	0·2184	0·2066	0·1818	0·2274	0·2001
0·222	0·1178	0·2492	0·2193	0·2075	0·1826	0·2284	0·2010
0·223	0·1183	0·2503	0·2203	0·2084	0·1834	0·2294	0·2019
0·224	0·1189	0·2514	0·2212	0·2093	0·1842	0·2304	0·2028
0·225	0·1194	0·2525	0·2222	0·2102	0·1850	0·2314	0·2037
0·226	0·1199	0·2536	0·2232	0·2111	0·1858	0·2324	0·2046
0·227	0·1204	0·2546	0·2241	0·2121	0·1866	0·2334	0·2054
0·228	0·1209	0·2557	0·2251	0·2130	0·1874	0·2344	0·2063
0·229	0·1214	0·2568	0·2260	0·2139	0·1882	0·2354	0·2072
0·230	0·1220	0·2579	0·2270	0·2148	0·1890	0·2364	0·2081
0·231	0·1225	0·2590	0·2280	0·2157	0·1898	0·2374	0·2089
0·232	0·1230	0·2600	0·2289	0·2166	0·1906	0·2383	0·2097
0·233	0·1235	0·2611	0·2299	0·2175	0·1914	0·2393	0·2106
0·234	0·1240	0·2622	0·2308	0·2184	0·1922	0·2403	0·2115
0·235	0·1245	0·2633	0·2318	0·2193	0·1930	0·2413	0·2124
0·236	0·1251	0·2644	0·2327	0·2202	0·1938	0·2423	0·2132
0·237	0·1256	0·2654	0·2337	0·2211	0·1946	0·2433	0·2141
0·238	0·1261	0·2665	0·2346	0·2220	0·1954	0·2443	0·2150
0·239	0·1266	0·2676	0·2356	0·2229	0·1962	0·2453	0·2159
0·240	0·1271	0·2687	0·2365	0·2239	0·1970	0·2463	0·2168
0·241	0·1276	0·2698	0·2375	0·2248	0·1978	0·2473	0·2176
0·242	0·1281	0·2708	0·2384	0·2257	0·1986	0·2483	0·2185
0·243	0·1287	0·2719	0·2394	0·2266	0·1994	0·2493	0·2194
0·244	0·1292	0·2730	0·2403	0·2275	0·2002	0·2503	0·2203
0·245	0·1297	0·2741	0·2413	0·2284	0·2010	0·2513	0·2212
0·246	0·1302	0·2752	0·2422	0·2293	0·2018	0·2523	0·2220
0·247	0·1307	0·2762	0·2432	0·2302	0·2026	0·2533	0·2229

Floroglicyd	Furfurol	Arabinoza	Araban	Ksyloza	Ksylan	Pentoza	Pentozan
0·248	0·1312	0·2773	0·2441	0·2311	0·2034	0·2543	0·2338
0·249	0·1318	0·2784	0·2451	0·2320	0·2042	0·2553	0·2247
0·250	0·1323	0·2795	0·2460	0·2330	0·2050	0·2563	0·2256
0·251	0·1328	0·2806	0·2470	0·2339	0·2058	0·2573	0·2264
0·252	0·1333	0·2816	0·2479	0·2348	0·2066	0·2582	0·2272
0·253	0·1338	0·2827	0·2489	0·2357	0·2074	0·2592	0·2281
0·254	0·1343	0·2838	0·2498	0·2366	0·2082	0·2602	0·2290
0·255	0·1349	0·2849	0·2508	0·2375	0·2090	0·2612	0·2299
0·256	0·1354	0·2860	0·2517	0·2384	0·2098	0·2622	0·2307
0·257	0·1359	0·2870	0·2526	0·2393	0·2106	0·2632	0·2316
0·258	0·1364	0·2881	0·2536	0·2402	0·2114	0·2642	0·2325
0·259	0·1369	0·2892	0·2545	0·2411	0·2122	0·2652	0·2334
0·260	0·1374	0·2903	0·2555	0·2420	0·2130	0·2662	0·2343
0·261	0·1380	0·2914	0·2565	0·2429	0·2138	0·2672	0·2351
0·262	0·1385	0·2924	0·2574	0·2438	0·2146	0·2681	0·2359
0·263	0·1390	0·2935	0·2584	0·2447	0·2154	0·2691	0·2368
0·264	0·1395	0·2946	0·2593	0·2456	0·2162	0·2701	0·2377
0·265	0·1400	0·2957	0·2603	0·2465	0·2170	0·2711	0·2385
0·266	0·1405	0·2968	0·2612	0·2474	0·2178	0·2721	0·2394
0·267	0·1411	0·2978	0·2622	0·2483	0·2186	0·2731	0·2403
0·268	0·1416	0·2989	0·2631	0·2492	0·2194	0·2741	0·2412
0·269	0·1421	0·3000	0·2641	0·2502	0·2202	0·2751	0·2421
0·270	0·1426	0·3[illegible]11	0·2650	0·2511	0·2210	0·2761	0·2429
0·271	0·1431	0·3022	0·2660	0·2520	0·2218	0·2771	0·2438
0·272	0·1436	0·3032	0·2669	0·2529	0·2226	0·2781	0·2447
0·273	0·1442	0·3043	0·2679	0·2538	0·2234	0·2691	9·2456
0·274	0·1447	0·3054	0·2688	0·2547	0·2242	0·2801	0·2465
0·275	0·1452	0·3065	0·2698	0·2556	0·2250	0·2811	0·2473
0·276	0·1457	0·3076	0·2707	0·2565	0·2258	0·2821	0·2482
0·277	0·1462	0·3086	0·27[illegible]7	0·2574	0·2266	0·2830	0·2490
0·278	0·1467	0·3097	0·2726	0·2583	0·2274	0·2840	0·2499
0·279	0·1473	0·3108	0·2736	0·2592	0·2282	0·2850	0·2508
0·280	0·1478	0·3119	0·2745	0·2602	0·2290	0·2861	0·2517
0·281	0·1483	0·3130	0·2755	0·2611	0·2298	0·2871	0·2526
0·282	0·1488	0·3140	0·2764	0·2620	0·2306	0·2880	0·2534
0·283	0·1493	0·3151	0·2774	0·2629	0·2314	0·2890	0·2543
0·284	0·1498	0·3162	0·2783	0·2638	0·2322	0·2900	0·2552
0·285	0·1504	0·3173	0·2793	0·2647	0·2330	0·2910	0·2561
0·286	0·1509	0·3184	0·2802	0·2656	0·2338	0·2920	0·2570
0·287	0·1514	0·3194	0·2812	0·2665	0·2346	0·2930	0·2578
0·288	0·1519	0·3205	0·2821	0·2674	0·2354	0·2940	0·2587
0·289	0·1524	0·3216	0·2831	0·2683	0·2362	0·2950	0·2596
0·290	0·1529	0·3227	0·2840	0·2693	0·2370	0·2960	0·2605
0·291	0·1535	0·3238	0·2850	0·2702	0·2378	0·2970	0·2614
0·292	0·1540	0·3248	0·2859	0·2711	0·2386	0·2980	0·2622
0·293	0·1545	0·3259	0·2868	0·2720	0·2394	0·2990	0·2631
0·294	0·1550	0·3270	0·2878	0·2729	0·2402	0·3000	0·2640
0·295	0·1555	0·3281	0·2887	0·2738	0·2410	0·3010	0·2649
0·296	0·1560	0·3292	0·2897	0·2747	0·2418	0·3020	0·2658
0·297	0·1566	0·3302	0·2906	0·2756	0·2426	0·3030	0·2666
0·298	0·1571	0·3313	0·2916	0·2765	0·2434	0·3040	0·2675
0·299	0·1576	0·3324	0·2925	0·2774	0·2442	0·3050	0·2684
0·300	0·1581	0·3335	0·2935	0·2784	0·2450	0·3060	0·2693

α) d-Glikoza.

Wzór konfiguracyjny:

```
      CHO
       |
   H—C—OH
       |
 HO—C—H
       |
   H—C—OH
       |
   H—C—OH
       |
      CH₂.OH.
```

Rozróżniamy pomiędzy formami trwałego pojawiania się glikozy w moczu *(diabetes mellitus)* i przemijającemi (glikozurja), a także alimentarnemi glikozurjami, występującemi u pozornie zupełnie zdrowych osobników[1]).

Według Tanreta[2]) glikoza występuje w trzech postaciach, odróżniających się formą krystalograficzną, rozpuszczalnością, punktem topliwości i skręcaniem właściwem. Spostrzeżenia te stoją w zgodzie z teorją, która przewiduje dwie formy: t. zw. etylenotlenową glikozy i glikozę aldehydową[3]).

d-Glikoza krystalizuje się w wodzie z 1 cząsteczką wody, w alkoholu zaś etylowym lub metylowym w postaci bezwodnej, topiącej się w temp. 144–146°.

Glikoza rozpuszcza się łatwo w wodzie, dość łatwo we wrzącym alkoholu, nie rozpuszcza się w acetonie i eterze. Świeżo przygotowane roztwory wykazują mutarotację, która ustępuje przy ogrzaniu roztworu lub zadaniu go kroplą amonjaku.

Do ważniejszych połączeń glikozy należą: hydrazon

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_4 . CH : N . NHC_6H_5,$$

wytwarzający się przy zmieszaniu 1 cząsteczki glikozy, 1 cz. fenilohydrazynu, 1 cz. kw. octowego 50%-go, rozpuszczonych w 30

[1]) Por. zwłaszcza Pathologie des Stoffwechsels C. v. Noorden Berlin 1906—1907. Klinische Diagnostik Jaksch 1906 i monografię Pflügera o glikogenie. Bonn 1900.

[2]) Bull. de la Soc. chim. 15, 195 (1896) 33, 337 (1905).

[3]) Marchlewski, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 28, 1622 (1895).

objętościach wody. Znane są trzy odmiany, różniące się konfiguracyjnie i konstytucyjnie. Glikosazon:

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_3 . C : (N . NH . C_6H_5) — CH : N . NHC_6H_5$$

wytwarza się łatwo, gotując w ciągu 1½ godziny roztwór glikozy zadany najmniej trzema cząsteczkami octanu fenilohydrazynu w wodnym roztworze; dodatek NaCl przyspiesza wydzielenie się osazonu. Krystalizuje się w delikatnych żółtych igiełkach, topiących się przy szybkiem ogrzewaniu w temp. 204°. Osazon oczyszczać można przez krystalizację w 60%-wym alkoholu, albo przez strącanie roztworu w gorącej pirydynie wodą, zakwaszoną kwasem octowym. W eterze zwykłym lub naftowym, a także w chloroformie rozpuszcza się mało, dość łatwo natomiast w acetonie.

Do wykonywania próby osazonowej w moczu podano szereg bardzo szczegółowych przepisów; Jaksch-Jolles postępuje tak: 50 cm³ (ewent. ilość większą) moczu zadaje się 2 gr. czystego chlorowodorku fenilohydrazynu i 4 gr. octanu sodowego. Uzyskany płyn umieszcza się na przeciąg ½—1 godziny we wrzącej kąpieli wodnej, poczem wstawia się szklankę, zawierającą mocz, na parę godzin do naczynia z zimną wodą. Osazon wydzieli się w postaci krystalicznej albo też nierzadko bezkształtnej. Krystaliczną strukturę wykryć można przy powiększeniu 300-krotnem.

Mocze zawierające białko muszą być od niego uwolnione, a bardzo stężone równą ilością wody rozcieńczone. Mocze alkaliczne należy zakwasić kwasem octowym. Osad bezkształtny należy odsączyć, następnie rozpuścić go na sączku we wrzącym alkoholu, roztwór alkoholowy zadać wodą, usunąć alkohol przez ogrzewanie płynu i ochłodzić. Osazon wykrystalizuje się wówczas w postaci delikatnych igiełek.

Przepis Neumanna i Cipollina brzmi jak następuje: 5 kropli czystego fenilohydrazynu, 1·2 cm³ kwasu octowego lodowego lub 1 cm³ 50%-ego kwasu octowego i 4 cm³ moczu ogrzewa się w próbówce zapomocą małego płomienia. Następnie dodaje się 4—5 kropli ługu sodowego (cięż. wł. 1·16) i ochładza płyn, poczem wydzielą się kryształki osazonu. Szybkość wydzielenia się ich zależy od gęstości moczu.

Eschbaum stosuje na 56—60 kropli moczu 6 kropli fe-

nilohydrazynu, 20 kropli kwasu octowego lodowego i utrzymuje płyn we wrzeniu w ciągu 1 minuty. Następnie dodaje się 22 krople ługu sodowego, ogrzewa płyn ponownie do wrzenia i pozostawia go potem na przeciąg 2 godzin w spokoju. Płyn wylewa się wreszcie z próbówki tak, aby pozostała tylko jedna kropla i tę ostatnią bada się wreszcie pod mikroskopem.

0·1 gr. glikosazonu, rozpuszczona w 12 cm^3 octu lodowego skręca płaszczyznę polaryzowanego światła o 0·650° w lewo w warstwie 10 cm. W alkoholu ($c = 2$) $[\alpha]_D = -50^0$.

Glikoza redukuje różne sole ciężkich metali i ulega fermentacji (por. wyżej).

Wyosobnienie d-glikozy z moczu diabetycznego może się udać tylko w razie obecności większych ilości (kilku procentów). Mocz strąca się naprzód wodą barową, z przesącza usuwa się przez działanie kwasu siarkowego bar, a następnie traktuje octanem ołowiawym. Przesącz od osadu ołowiowego uwalnia się od ołowiu działaniem siarkowodoru i odparowywa na kąpieli wodnej. Pozostałość polewa się 96%-wym alkoholem, pod wpływem którego po dłuższem staniu, wydziela się glikoza w postaci krystalicznej. W celu dalszego oczyszczenia krystalizuje się glikozę dwukrotnie w alkoholu metylowym.

Do wykrywania glikozy w moczu nadają się szczególnie metody redukcyjne z pomocą roztworu Fehlinga lub odczynnika Nylandera; następnie metoda polarymetryczna, osazonowa i fermentacyjna. Często konieczne jest stosowanie wszystkich tych metod.

Ilościowe oznaczenie d-glikozy.

a) Zapomocą polaryzacji. W przypadkach gdy można wykluczyć obecność innych ciał optycznie czynnych, oznaczenie glikozy zapomocą polarymetru jest najwygodniejsze. O ile możności stosować należy świeżo filtrowane mocze. Gdyby proces filtrowania nie dał zupełnie klarownego płynu, należy mocz centryfugować, jeżeli zaś ten proceder nie doprowadzi do celu, trzeba uciec się do więcej skomplikowanych metod, jak oczyszczanie solami ołowiu lub rtęci (str. 199). Często zalecany węgiel kostny do odbarwiania moczu może być stosowany jedynie

w kwaśnym moczu, w przeciwnym bowiem razie ma się do czynienia ze stratą cukru. Zakwaszenie uskutecznia się przez dodanie do 20 cm³ moczu 5 cm³ 25°/₀ HCl. Na tę ilość moczu wystarczy dodatek około 2 gr. węgla kostnego. Sposób obliczenia zawartości cukru gronowego na zasadzie zauważonego kąta skręcania podaliśmy na str. 36.

b) Oznaczenie cukru gronowego zapomocą redukcji soli ciężkich metali. 1. Do najwygodniejszych a jednocześnie dokładnych zalicza się metodę Pavy'ego[1], ulepszoną przez Moritza i Sahliego, a zwłaszcza przez Kumagawa, Suto i Kinoshita[2]). Metoda wymaga następujących odczynników: *α*) roztwór miedzi zawierający w 1000 cm³ 4·278 gr. $CuSO_4 + 5H_2O$, *β*) roztwór amonjakalno-alkaliczny kwasu winnego, zawierający w litrze 21 gr. KOH i 300 cm³ roztworu amonjaku (ciężar właściwy 0·880).

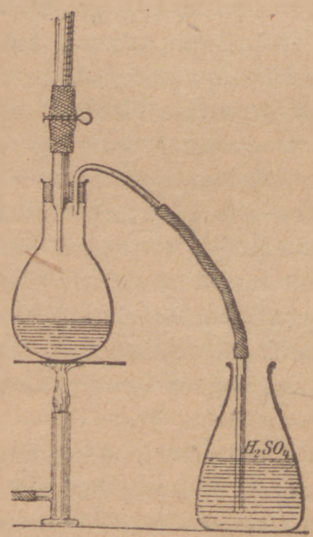


Fig. 53.

Po 20 cm³ obu roztworów umieszcza się w kolbce ze szkła jenajskiego, która zaopatrzona jest korkiem posiadającym dwa otwory. Przez jeden otwór prowadzi rurka odpływowa biuretki, przez drugi zagięta rurka, (fig. 53), stojąca za pośrednictwem rurki gutaperkowej w związku ze szklanną, zanurzoną w kwasie siarkowym rozcieńczonym, znajdującym się w kolbce Erlenmeyera. Teraz ogrzewa się zawartość kolbki w celu wypędzenia z niej w zupełności powietrza, oznaką czego będzie zupełna absobcja pary amonjaku, wydobywającej się z rurki przez kwas siarczany. Następnie wypuszcza się z biuretki stopniowo roztwór cukrowy, który powinien mieć koncentrację około 0·2°/₀. Z chwilą gdy

¹) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. 13, 1884 (1880).
²) Bioch. Z. 9, 19 (1908)

płyn ulegnie odbarwieniu, reakcja jest skończona. Po wypędzeniu powietrza nie należy zbyt silnie ogrzewać, aby nie wypędzić zbyt dużej ilości amonjaku. Zapomocą pierwszego miareczkowania oznacza się przybliżenie za wartość glikozy, przy drugiem należy mocz rozcieńczyć tak, aby koncentracja cukru wynosiła $\pm$ 0·2%. W razie dodania zbyt wielkiej ilości cukru płyn otrzymuje zabarwienie żółtawe; Cu_2O nie powinno nigdy się wydzielić z płynu. 40 cm³ zmieszanych obu płynów wskazuje 0·01 gr. cukru gronowego.

Ciemne mocze należy odbarwiać działaniem octanu ołowiawego lub rtęciowego, Pb i Hg należy następnie usunąć,

Dodatnią stroną tej metody jest, że wykonaniu jej nie przeszkadza obecność soli amonowych, ani też takich ciał, które pod wpływem alkaljów wydzielają amonjak, jak mocznik, aminowe połączenia cukrów, aldehyd aminooctowy i t. d.

2. Miareczkowanie roztworem Fehlinga. Metoda polega na oznaczeniu ilości kubicznych centymetrów moczu, potrzebnych do odbarwienia pewnej ilości roztworu Fehlinga, którego miano cukrowe jest znane. Dokładne wyniki otrzymuje się tylko wówczas, gdy ilość cukru w moczu waha się w granicach 0·5—1%, i gdy potrzebną do odbarwienia roztworu Fehlinga ilość moczu dodaje się do niego od jednego razu prawie w całej ilości.

Roztwór Fehlinga przygotowuje się w sposób następujący: 34·639 gr. $CuSO_4 + 5H_2O$ (kilka razy krystalizowanego) rozpuszcza się w 500 cm³ wody, z drugiej strony rozpuszcza się 173 gr. soli Seignetta (również kilka razy krystalizowanej) i 53 gr. NaOH w 500 cm³ wody. Przed użyciem miesza się dokładnie równe ilości obu płynów, n. p. po 50 cm³, i z mieszaniny tej używa 20 cm³ do każdego oznaczenia. Rezultaty są pewne tylko wówczas, gdy ilość ta odbarwi się przez 10—20 cm³ moczu. Gdyby mocz zawierał więcej cukru, należy go odpowiednio rozcieńczyć. Pierwsze miareczkowanie ma jedynie wartość orjentacyjną, po jego wykonaniu przystępuje się do ścisłego oznaczenia. W tym celu ogrzewa się w miseczce porcelanowej 20 cm³ roztworu Fehlinga do wrzenia i dopuszcza odrazu prawie całą do odbarwienia potrzebną ilość moczu. Należy się starać o to, aby ilość odrazu dodanego moczu różniła się od całkowitej potrzebnej o jakie 0·1 cm³. Do poznania końca

reakcji przy oznaczeniu cukru w wodnych roztworach można się posługiwać żelazocyjankiem potasowym, który z rozczynem miedzi daje zabarwienie czerwone. Przy miareczkowaniu moczu wskaźnik ten nie daje dobrych rezultatów, gdyż na skutek obecności amonjaku część miedzi utrzymuje się w roztworze i reaguje następnie z żelazocyjankiem potasowym.

Obliczenie rezultatu miareczkowania opiera się na następujących datach. 1 cm³ roztworu Fehlinga = 0·005 gr. cukru gronowego. Metodą tą oznaczyć można wszelkie redukujące cukry; w przypadku monoz wystarcza gotowanie płynu w ciągu 2 minut, maltozy zaś i cukru mlecznego 4—6 minut.

Reakcje zachodzące przy utlenianiu roztworów cukru różnemi rozczynami miedziowemi, nie dają się wyrazić określonemi równaniami stechiometrycznemi. Stosunek między ilością cukru a ilością zredukowanego połączenia miedziowego odnosi się tylko ściśle do takich samych warunków, w jakich został doświadczalnie wypośrodkowany. Cyfr uzyskanych w ten sposób nie można interpolować ani ekstrapolować. Jeżeli n. p. wiemy, że 20 cm³ roztworu Fehlinga wymaga do zupełnego zredukowania 0·1 gr. glikozy, to musimy przytem pamiętać, że całą tą ilość cukru powinno się wlać odrazu do wrzącego roztworu miedzi, że nie wolno zlewać płynów odwrotnie, że koncentracja cukru musi leżeć między 0·5—1% i t. d.

Z tego też powodu byłoby najzupełniej błędnem, gdyby ktoś miareczkował n. p. roztwór cukru płynem Fehlinga i chciał obliczać wynik na tej zasadzie, że 1 cm³ roztworu Fehlinga odpowiada 0·005 gr. glikozy, opierając się na proporcji 20 : 0·1 = 1 : 0·005. Rachunek taki prowadziłby do fałszywych wyników dlatego, że doświadczenie nie wykazuje odpowiedniej proporcjonalności między redukcją a masą cukru.

3. Metoda Banga polega na jodometrycznem wyznaczeniu soli miedziawych wytworzonych z miedziowych pod wpływem redukcyjnego działania glikozy. Utworzone sole miedziawe utrzymują się w roztworze pod wpływem dużego nadmiaru chlorku potasowego, przyczem wytwarza się kompleksowy związek miedziawo-potasowy. Zasadniczą reakcję oddaje równanie:

$$CuCl + KCl + J = CuCl_2 + KJ .$$

Potrzebne roztwory przygotowuje się w sposób następu-

jący: Do dwulitrowej kolby miarowej daje się 2·65 gr. $CuSO_4 . 5H_2O$ i 100 gr. $KHCO_3$ i 1000 cm³ wody; po rozpuszczeniu się soli dodaje się 60 gr. K_2CO_3 i 450 gr. KCl i wypełnia kolbę wodą do znaku miarowego.

Oznaczenie glikozy w moczu uskutecznia się, biorąc 55 cm³ powyższego płynu do kolby ze szkła jenajskiego o pojemności 100 cm³, której szyjka zaopatrzona jest w rurkę gumową 5 cm długości. Następnie dodaje się 2 cm³ moczu, który nie powinien zawierać więcej jak 1% cukru i ogrzewa płyn na siatce drucianej do wrzenia. Potrzeba na to około $3^1/_2$ minuty; gdy płyn znajdywał się we wrzeniu w ciągu 3 minut, zaciska się rurkę gumową szczypcami i chłodzi w prądzie zimnej wody. W ten sposób zapobiega się działaniu tlenu powietrza na gorący płyn. Po ochłodzeniu kolby usuwa się rurkę gumową, dodaje do płynu 8—10 kropli roztworu skrobi i miareczkuje $\frac{n}{25}$ roztworem jodowym aż do pojawienia się błękitnego zabarwienia. Płynu nie należy wstrząsać, jedynie zlekka poruszać.

Do obliczenia ilości cukru służy następująca tabela:

mg cukru	cm³ $\frac{n}{25}$ roztworu jodu	mg cukru	cm³ $\frac{n}{25}$ rozt. cukru
1	0·73	6	4·15
2	1·45	7	4·85
3	2·20	8	5·50
4	2·95	9	6·20
5	3·65	10	6·95.

Metoda Banga jest bardzo dokładna, ustępuje tylko metodzie Bertranda. Mocze jasno-żółte mogą być badane bezpośrednio, ciemne mogą być odbarwiane zapomocą węgla kostnego. Mocze diabetyczne powinny być przed badaniem rozcieńczane 10 objętościami wody, gdyż metoda daje lepsze wyniki w obecności tylko małych ilości cukru.

4. Metoda Bertranda. Zasada metody polega na tem, że wytworzony pod wpływem glikozy tlenek miedziawy z soli miedziowych rozpuszcza się w kwasie siarkowym i siarczanie żelazowym. Wytworzy się pewna ilość siarczanu żelazawego, odpowiadająca tlenkowi miedziawemu, którą znowu się miareczkuje nadmanganianem potasu.

Następujące płyny są potrzebne: 40 gr. $CuSO_4 + 5H_2O$

w 1 litrze wody; 200 gr. soli Seignetta i 100 gr. NaOH w 1 litrze wody; 50 gr. $Fe_2(SO_4)_3$ + 200 cm³ stężonego H_2SO_4 wypełnić do 1 litra wodą [1]).

Wykonanie. Do kolbki Erlenmeyer'a o zawartości 150 cm³ daje się 20 cm³ moczu, który nie powinien zawierać białka i nie mniej jak 10 lub nie więcej jak 20 mg glikozy. Następnie dodaje się po 20 cm³ roztworu miedzi i soli Seignetta, ogrzewa na siatce drucianej i utrzymuje płyn w ciągu 3 minut w słabem wrzeniu. Po ochłodzeniu płynu sączy się przez filtr asbestowy, bacząc na to, aby możliwie mało osadu dostało się na filtr. Po odsączeniu błękitnego płynu płócze się zawartość kolby kilkakrotnie wodą w celu usunięcia rozpuszczalnej soli miedzi, umieszcza sączek asbestowy w kolbce i dodaje 20 cm³ roztworu siarczanu żelazowego. Powstanie pięknie zabarwiony zielony płyn, który po przesączeniu miareczkuje się roztworem nadmanganianu potasu.

Roztwór nadmanganianu potasu przygotowuje się rozpuszczając 3·14 gr. w litrze wody, a miano jego wyznacza szczawianem amonowym. W tym celu rozpuszcza się 0·250 gr. szczawianu w 100 cm³ wody dodaje 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego, ogrzewa do 60° i dodaje roztworu nadmanganianu aż do zabarwienia się płynu na różowo. Wspomniana ilość siarczanu powinna zużyć 22 cm³ nadmanganianu. 1 cm³ nadmanganianu odpowiada 10·08 mg Cu. Do obliczenia ilości cukru służy załączona tabela:

---

[1]) Sól należy oczywiście naprzód rozpuścić w dostatecznej ilości wody, dodać kwasu siarkowego, a po ostudzeniu płynu dodać resztę wody.

Glikoza mg	Cu mg	Glikoza mg	Cu mg	Glikoza mg	Cu mg	Glikoza mg	Cu mg
10	20·4	33	64·6	56	105·8	79	144·5
11	22·4	34	66·5	57	107·6	80	146·1
12	24·3	35	68·3	58	109·3	81	147·7
13	26·3	36	70·1	59	111·1	82	149·3
14	28·3	37	72·0	60	112·8	83	150·9
15	30·2	38	73·8	61	114·5	84	152·5
16	32·2	39	75·7	62	116·2	85	154·0
17	34·2	40	77·5	63	117·9	86	155·6
18	36·2	41	79·3	64	119·6	87	157·2
19	38·1	42	81·1	65	121·3	88	158·8
20	40·1	43	82·9	66	123·0	89	160·4
21	42·0	44	84·7	67	124·7	90	162·0
22	43·9	45	86·4	68	126·4	91	163·6
23	45·8	46	88·2	69	128·1	92	165·2
24	47·7	47	9[illegible]·0	70	129·8	93	166·7
25	49·6	48	91·8	71	131·4	94	168·3
26	51·5	49	93·6	72	133·1	95	169·9
27	53·4	50	95·4	73	134·7	96	171·5
28	55·3	51	97·1	74	136·3	97	173·5
29	57·2	52	98·9	75	137·9	98	174·6
30	59·1	53	100·6	76	139·6	99	176·2
31	60·9	54	102·3	77	141·2	100	177·8
32	62·8	55	104·1	78	142·8		

Na dokładność wyników metodą Bertranda otrzymanych wpływa przedewszystkiem sposób ogrzewania. Zbyt silne gotowanie daje za wysokie wyniki i odwrotnie. Filtrowanie roztworu siarczanu żelazawego musi być uskutecznione możliwie szybko, aby przeciwdziałać utlenieniu się płynu. Mocze silnie zabarwione muszą być odbarwione węglem kostnym.

W celu zmniejszenia czynności redukcyjnej moczu, niezależnej od cukru, poleca Andersen[1]) oczyszczanie zapomocą azotanu rtęciowego, a Bohmansson[2]) zapomocą kw. solnego i węgla kostnego (na 100 cm^3 moczu 25 cm^3 HCl (1·25) i 10 gr. węgla[2]).

5. Grawimetryczne oznaczenie wydzielonego przy redukcji Cu_2O według Allihna nie ma w praktyce analitycznej moczu zastosowania, gdyż nie daje dokładniejszych rezultatów niż metody miareczkowe, a wymaga znacznie więcej zachodów.

[1]) Bioch. Z. **15**, 76 (1909).
[2]) Tamże 19, 281 (1909).

6. Metoda fermentacyjna może służyć także do ilościowego oznaczenia cukrów, o czem pisaliśmy już wyżej.

β) d-Mannoza.

Wzór konfiguracyjny:

```
       CHO
        |
  HO—C—H
        |
  HO—C—H
        |
   H—C—OH
        |
   H—C—OH
        |
       CH₂.OH.
```

Mannoza krystalizuje się w rombach o p. t. 132°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu. $[\alpha]_D = +14{\cdot}25$. Świeżo przygotowane roztwory skręcają w lewo. Fermentuje się pod wpływem drożdży, Ilościowo oznaczyć ją można zapomocą metod redukcyjnych. 1 cm^3 roztworu Fehlinga = 0·00437 gr. mannozy.

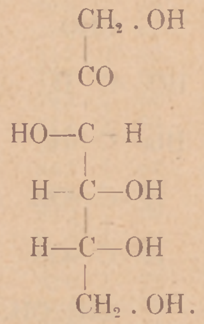
Z pośród pochodnych szczególniejsze znaczenie ma fenilohydrazon, powstający przy mieszaniu roztworów alkoholowych i octowych fenilohydrazynu z zimnemi roztworami mannozy. Reakcję tę można stosować do wyosobnienia mannozy z moczu. Neuberg i Mayer[1]) podają następujący przepis: 50—250 cm^3 moczu zadaje się 2 kroplami kwasu octowego i odparowuje na kąpieli wodnej do konsystencji syropu, który zadaje się 60 cm^3 gorącego alkoholu 96°/₀-go. Po dwu godzinach sączy się od wydzielonych soli, przemywa 50 cm^3 alkoholu o 40° C. i koncentruje przez odparowanie do 5 cm^3. Następnie dodaje się fenilohydrazynu, rozpuszczonego w równoważnej ilości kwasu octowego, w ilości wskazanej przez uprzednie miareczkowanie moczu. Po 8-godzinnem przechowaniu w lodowni sączy się wytworzony hydrazon i przemywa 20 cm^3 zimnej wody. P. t. 186—188°.

¹) Z. f. physiol. Ch. 37, 530 (1903)

Osazon d-mannozy jest identyczny z d-glikosazonem i otrzymuje się w analogiczny sposób.

γ) Cukier owocowy (d-lewuloza, d-fruktoza).

Wzór konfiguracyjny:



Rozróżniamy, podobnie jak w glikozurji — czystą fruktozurję, mieszaną glikozurję i fruktozurję (t. zw. diabetyczną fruktozurję) i alimentarną fruktozurję.

a) Czystą fruktozurję stwierdzono w nielicznych przypadkach. Ilość lewulozy wydzielona w ciągu doby bywa bardzo rozmaita. Schlesinger[1]) 2·7 gr., Lépine[2]) 24 gr.

b) Znacznie częściej mamy do czynienia z t. zw. mieszaną fruktozurją, gdy mocz zawiera obok lewulozy glikozę. Obecność lewulozy stwierdzono zwłaszcza w takich przypadkach cukrzycy, w których wystąpiła też znaczniejsza ilość ciał acetonowych. Tym twierdzeniom licznych badaczów (Rosin i Labaud[3]), Lion[4]), Dub[5]), Umber[6]), Schwarz)[7]), przeczy jednak Adler[8]), według którego diabetyczna fruktozurja zdradza się nader rzadko. Twierdzenia poprzedników mają opierać się na niedość przekonywujących spostrzeżeniach.

---

[1]) Archiv. f. experim. Pathol. & Pharmakol. 50, 273 (1903).
[2]) Revue de méd. 24, 185 (1904).
[3]) Z. f. klin. Medizin 47, 182 (1902).
[4]) Münch. med. Wochenschr. 1903. 1105.
[5]) Dysertacja Lipsk 1902.
[6]) Festschrift für Salkowski 1904, 375.
[7]) Deutsches Archiv für klin. Medizin 76. 279 (1903)
[8]) Archiv f. d. ges. Physiol. 139, 93 (1911).

c) Alimentarna fruktozurja badaną była najlepiej. Zdarza się ona u ludzi normalnych, jakoteż diabetyków lub chorych innych kategoryj.

Ilości cukru owocowego, wydzielonego w moczu, zależą oczywiście od ilości podawanej i od indywidualnej tolerancji organizmu.

W jednym przypadku stwierdzono, że produkcja cukru diabetyka, wynosząc 259·5 gr. na dobę, wzrosła po spożyciu 100 gr. lewulozy do 377·5 gr. cukru, z czego 25·17 gr. stanowiło fruktozę, czyli $^1/_4$ podanej ilości. Stwierdzono też zmniejszoną zdolność asymilowania fruktozy w przypadkach chorób wątroby, a według Straussa[1]) okoliczność tę można wyzyskać w celach diagnostycznych. Dawniejsze twierdzenie o łatwem asymilowaniu się fruktozy przez organizm diabetyka nie potwierdza się w świetle nowoczesnych badań.

Ilość lewulozy w moczu rzadko przekracza 2%. Badany mocz nie powinien nigdy reagować alkalicznie, gdyż w przeciwnym razie pojawienie się lewulozy może być powodowane działaniem przekształcającem jonów hydroksylowych.

Własności. Lewuloza krystalizuje się w rombowych igłach, o p. t. 95—105°, z roztworów alkoholowych lub alkoholowo-eterowych. Z wodnych roztworów krystalizuje się $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu zwykłym i metylowym, nawet w mieszaninach alkoholu i eteru. $[\alpha]_D^{20} = -(91{\cdot}90 + 0{\cdot}111\ p)$, gdzie *p* oznacza ilość gramów lewulozy rozpuszczonych w 100 gr. rozpuszczalnika. Świeże roztwory wykazują multirotację (koło —104°).

Alkalja i kwasy atakują lewulozę łatwiej niż glikozę. Nawet gotowania z wodą nie wytrzymuje długo, dając ciała zabarwione zlekka na żółto.

Pod wpływem czynników redukujących (ortęć sodowa) lewuloza przemienia się w d-mannit i d-sorbit, a utleniających w kwasy: mrówkowy, szczawiowy, glikolowy, kwas erytronowy CO_2 i inne.

Z pośród pochodnych lewulozy na uwagę zasługuje zwłaszcza metylo-fenilosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$:

---

[1]) Deutsche med. Wochenschr. **1901**, Nr. **44**, 757; Nr. 45, 786.

$CH_2 . OH . (CH . OH)_3 — C : (N . NCH_3 . C_9H_5) . CH : N . NCH_3 . C_6H_5$,

powstający z lewulozy i niesymetrycznego metylofenilohydrazynu (glikoza z tym odczynnikiem nie daje łatwo osazonu). Według Neuberga[1]) kondensację lewulozy z wspomnianym hydrazynem wykonywa się w warunkach następujących: 1·8 gr. lewulozy rozpuszcza się w 10 cm³ wody, dodaje 4 gr. metylohydrazynu, rozpuszczonego w 4 cm³ kw. octowego 50%-go i tyle alkoholu, aby powstał roztwór klarowny. Mieszaninę ogrzewa się przez 5—10 minut w kąpieli wodnej i trze ściankę naczynia szklanną pałeczką; wkrótce wydzielają się kryształki osazonu. Osazon krystalizuje się w alkoholu lub benzenie w postaci pomarańczowych igiełek o p. t. 153°. Z pośród reakcyj barwnych na uwagę zasługuje zwłaszcza reakcja Seliwanowa (por. str. 246).

Pod wpływem drożdży fermentuje się lewuloza równie łatwo jak glikoza.

Ilościowo oznacza się lewulozę na mocy redukcji roztworu Fehlinga. 0·5 gr. lewulozy redukuje w 1% roztworze 97·2 cm³ roztworu Fehlinga.

Wykrycie lewulozy w moczu. Mocz powinien być zupełnie świeży i posiadać odczyn kwaśny, Za obecnością lewulozy przemawia lewoskrętność moczu, w razie nieobecności białka, dodatni wynik reakcji Seliwanowa, zdolność fermentowania się i redukowania roztworów miedzi. Mieszaną glikozurję i fruktozurję poznaje się po braku stosunku należytego pomiędzy wynikami miareczkowania roztworem Fehlinga i wynikiem pomiaru skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła. Atoli skręcanie w lewo i wzmożona redukcja może też niekiedy być powodowana przez inne ciała. Najpewniejszy sposób wykrycia lewulozy polega na stosowaniu odczynnika Neuberga. Uczony ten wraz ze Straussem[2]) polecają wykonanie następującej próby: mocz zakwasza się ostrożnie kwasem octowym i koncentruje po ewentualnem usunięciu białka w temp. 40°. Uzyskany syrop zadaje się alkoholem 96%-wym w ilości połowy objętości pierwotnego płynu, ogrzewa do wrzenia i sączy. Przesącz odbarwia się węglem kostnym, koncentruje do

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35, 959 (1902); 37, 4616 (1904).

[2]) Z. f. physiol. Ch. 36, 227 (1902).

30 cm³, zadaje w stosunku do stwierdzonej miareczkowaniem ilości lewulozy 3 cząsteczkami metylo-fenilohydrazynu i ewentualnie taką jeszcze ilością alkoholu, aby płyn stał się klarownym, wreszcie ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu 3 minut. W razie obecności większych ilości fruktozy wydziela się po 2—3-godzinnem staniu osazon w postaci krystalicznej. W razie obecności małych ilości zadaje się po 2 - 3 godzinach wodą, na skutek czego osazon strąca się w postaci oleju, zestalającego się zwłaszcza przy tarciu ścianek naczynia szklannym pręcikiem lub zaszczepieniu kryształu czystego osazonu. Adler[1]) zaleca wydzielenie fruktozy w postaci związku wapniowego. Mocz strąca się dokładnie octanem ołowiawym, przesącz uwalnia od ołowiu i odparowuje pod zmniejszonem ciśnieniem w prądzie wodoru. Uzyskany syrop wyciąga się alkoholem, ekstrakt koncentruje w próżni, rozpuszcza pozostałość w wodzie i dodaje świeżo przygotowanego wodorotlenku wapniowego. Po ochłodzeniu silnem, ewent. przez użycie ciekłego CO_2 i eteru, wydziela się połączenie wapniowe lewulozy, z którego uzyskuje się wreszcie tę ostatnią przez działanie szczawianu wapniowego.

Oznaczenie glikozy obok fruktozy można według Fischera[2]) uskutecznić na tej zasadzie, że kwas solny, jak to znalazł Sieben[3]), rozkłada lewulozę w temp. wrzenia roztworu w zupełności, podczas gdy glikoza znaczniejszej zmianie nie ulega. Roztwór cukru nie powinien zawierać więcej jak 1—2%, a kwas solny koncentrację 2·25 n.

δ) d-Galaktoza.

Wzór konfiguracyjny:

```
     CHO
      |
   H—C—OH
      |
  HO  C—H
      |
  HO—C  H

   H—C—OH
      |
     CH2.OH.
```

¹) Archiv. f. d. ges. Physiol 139, 39 1911.

²) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. 22, 87 (1884)

³) Z. f. analyt. Ch. 24, 137 (1885)

W moczu osesków w przypadku chorób kiszkowych spotykano niejednokrotnie galaktozę obok cukru mlecznego. W organizmie człowieka galaktoza ulega tylko częściowo asymilacji, względnie spaleniu. W jednym przypadku z 50 gr. spożytej galaktozy odnaleziono w moczu 8·2 gr. Zdolność spalania galaktozy zmniejsza się zwłaszcza w przypadku chorób wątroby. Galaktoza krystalizuje się w wodzie w postaci igieł lub pryzmatów zawierających 1 cząsteczkę wody, o p. t. 118—120°. W alkoholu metylowym lub etylowym krystalizuje się galaktoza bezwodna o p. t. 162—170°. $[\alpha]_D = +81{\cdot}3$. Galaktoza wykazuje multirotację.

Do najważniejszych pochodnych galaktozy należy osazon, krystalizujący się w żółtych igłach o p. t. 188°.

Pod wpływem kwasu azotowego ($d = 1{\cdot}15$) wytwarza kwas śluzowy:

```
         OH   H    H    OH
         |    |    |    |
COOH—C———C————C————C—COOH.
         |    |    |    |
         H    OH   OH   H
```

Pod wpływem drożdży galaktoza fermentuje się w zupełności, aczkolwiek powolniej niż cukier gronowy.

Redukcję roztworu Fehlinga uskutecznia łatwo; 0·5 gr. galaktozy w 1%-wym roztworze odtlenia 98·0 cm³ roztworu Fehlinga. 1 cm³ roztworu Fehlinga odpowiada 0·00511 gr. galaktozy. 40·0 cm³ amonjakalnego roztworu miedzi Kumagawa-Suto-Kinoshita odbarwia się przez 0·0118 gr. galaktozy.

Wykrycie i oznaczenie galaktozy w moczu.

Wykrywanie galaktozy opiera się głównie na charakterystycznych własnościach osazonu, t. j. jego p. t. i optycznej bierności 4%-go roztworu w occie lodowym, a czynności w roztworze pirydynowo-alkoholowym. 0·2 gr. osazonu rozpuszczone w 4 cm³ czystej pirydyny i 6 cm³ absolutnego alkoholu skręcają w prawo; $\alpha = +0°48'$. Próbę osazonową wykonać można wprost z moczem. Utożsamienia galaktozy wyosobnionej w mo-

czu dokonywa się korzystnie z pomocą metylo-fenilohydrazonu, trudno rozpuszczalnego w wodzie, p. t. 190—191° [1]). Odróżnienie go od cukru mlecznego opiera się na powyższych własnościach metylo-fenilohydrazynu i na łatwej fermentacji pod wpływem drożdży prasowanych. Cukier mleczny nie fermentuje się z większością drożdży spotykanych w handlu.

W celu wykrycia galaktozy, lub ciał dających ją przy rozkładzie, można też zużytkować fakt, iż cukry te dają pod wpływem kwasu azotowego kwas śluzowy. Według Bauera [2]) używa się na każde 100 cm³ moczu 10 cm³ kwasu ($d = 1·4$) i dodatkowo 4 cm³ na każdy procent polarymetrycznie lub miareczkowo stwierdzonego cukru. Zwykle wystarcza 20 cm³ kwasu na 100 cm³ moczu, jeżeli ciężar właściwy ostatniego nie przekracza 1·020. W razie wyższego ciężaru właściwego trzeba użyć 25—35 cm³. Mieszaninę koncentruje się w szerokiej szklance na kąpieli wodnej. Gdy w szklance pozostanie tylko 40—50 cm³, płyn zwykle się wyjaśnia. Przy dalszem odparowaniu zaczyna się właściwe utlenienie galaktozy, zdradzające się przez wydzielenie brunatnych dymów. Po dalszem koncentrowaniu (gdy objętość płynu wyniesie 20 cm³) zaczyna się zwykle wydzielanie kwasu śluzowego w postaci krystalicznej. Ilość jego zwiększy się po 12-to-godzinnem staniu płynu. Osad zbiera się na sączku i przemywa wodą, alkoholem i eterem. W razie obecności galaktozy w moczu otrzymuje się 50—70% jej w postaci kwasu śluzowego. Cukier mleczny daje o połowę mniej.

H. Biozy i poliozy.

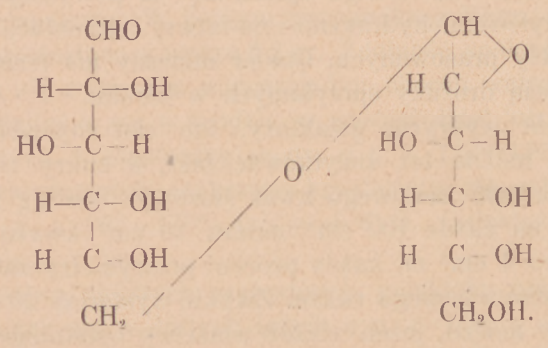
Z pośród bioz w moczu spotykamy maltozę, izomaltozę, laktobiozę, cukier trzcinowy i może melitriozę.

---

[1]) Neuberg i Marx, Bioch. Z. 3, 531 (1907).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 51, 531 (1907).

a) Maltoza.

Budowę jej oddaje wzór:



Pierwsi wskazali na obecność maltozy w moczach diabetycznych Lépine i Bouland[1]. Później cały szereg badaczów spostrzeżenie to poparł. Do najpewniejszych danych należy zaliczyć spostrzeżenie Magnus-Levy'ego[2]). Mocz badany wykazał zbyt wielkie skręcenie płaszczyzny polaryzowanego światła w stosunku do własności redukcyjnej. Po inwersji rozcieńczonym kwasem solnym skręcenie się zmniejszyło, a zdolność redukowania powiększyła. Obie wartości okazały się obecnie należycie skoordynowane. Na zasadzie czterech tych spostrzeżeń można było obliczyć, że mocz zawierał 1·5% maltozy a 2% glikozy.

Maltoza podana w pokarmach ulega bardzo dokładnej resorbcji, tylko u położnic i diabetyków zauważono małe ilości maltozy w moczu po spożyciu stosunkowo bardzo znacznych ilości tego węglowodanu.

W wodzie maltoza krystalizuje się z jedną cząsteczką wody, która ulatnia się przy ogrzewaniu kryształków w próżni w 100°. W alkoholu rozpuszcza się również, a rozpuszczalność jest tem większa, im więcej preparat jest zanieczyszczony. $[\alpha]_D = +137^\circ$.

Pod wpływem środków hydrolitycznych (kwasów) i enzymów maltoza rozkłada się na dwie cząsteczki glikozy. Drożdże

---

[1]) C. r. 132, 610, (1901).

[2]) Por. Neuberg Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels von Noorden, 2, 242, (1907).

prasowane powodują jej fermentację. Opiera się ona natomiast w odróżnieniu od cukru gronowego działaniu czystej kultury Saccharomyces Marxianus.

Osazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$ topi się w temp. 202—208° i rozpuszcza się dość łatwo w gorącej wodzie. Oddzielenie go od glikosazonu może być uskutecznione ługowaniem 50%-wym acetonem, w którym ostatnio wspomniany rozpuszcza się bardzo mało. Maltoza daje te same odczyny barwne jak glikoza.

Siła redukcyjna maltozy wynosi 61% siły cukru gronowego. 0·5 gr. maltozy zużywa przy gotowaniu 1% roztworu w ciągu 4 minut 64·2 cm^3 roztworu Fehlinga. 1 cm^3 roztworu Fehlinga = 0·00778 gr. maltozy.

Wykrywanie maltozy w moczu opiera się na stwierdzeniu stosunku siły skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła do zdolności redukowania moczu. Maltoza skręca 2·6 razy silniej, niż glikoza, a redukuje o $^1/_3$ słabiej. Potwierdzenie wnioskowania uzyskuje się przez badanie osazonu. 0·2 gr. osazonu rozpuszczone w 4 cm^3 czystej pirydyny i 6 cm^3 absolutnego alkoholu skręcają w warstwie 10 cm w prawo: $\alpha_D = + 1°30'$.

β) Izomaltoza $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Budowa chemiczna jeszcze nie wyjaśniona. W moczu znaleźli ją rzekomo Baisch[1]), Lemaire[2]), Reinhold[3]), Porcher[4]).

Sztucznie wytwarza się izomaltoza z glikozy pod wpływem zimnego dymiącego kwasu solnego (Fischer)[5]).

W stanie krystalicznym izomaltozy dotychczas nie utrzymano. Do najważniejszych pochodnych należy izomaltosazon otrzymany przez E. Fischera; krystalizuje się w żółtych igiełkach o p. t. 158°. W odróżnieniu od maltozy izomaltoza nie ulega fermentacji pod wpływem drożdży.

---

[1]) Z. f. Phzsiol. Ch. **19**, 364 (1844), **20**, 249 (1895).
[2]) Tamże, **21**, 446 (1895)
[3]) Archiv. f. d. ges. Physiol. 91, 35 (1902).
[4]) Chem. Ztg. 26, 576 (1902).
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 3687 (1890), **28**, 3024 (1895).

γ) Laktobioza (cukier mleczny).

Cukier mleczny spotyka się w moczu ciężarnych i położnic. W pierwszym przypadku pojawia się ona najczęściej dopiero w parę dni przed rozwiązaniem. Ney [1]) badał w tym kierunku liczne mocze i przekonał się, że 77·7% położnic wydzielało cukier mleczny w moczu, a tylko 16% ciężarnych. Maksymalna ilość wydzielonej laktobiozy wynosiła 4%. Alimentarna laktozurja należy również do częstych przypadków, zwłaszcza u osesków z normalnym przebiegiem odżywiania. Cukier mleczny krystalizuje się z jedną cząsteczką wody, p. t. 203·5°. Woda krystaliczna wydziela się w zupełności dopiero w temp. 145—150°. $[\alpha]_D = + 52·5$. Świeże roztwory wykazują multirotację. Stwierdzono zresztą, że laktobioza występuje w dwu odmiennych formach krystalicznych.

Z pośród pochodnych na uwagę zasługują: sól ołowiowa, powstająca przy strąceniu wolnego roztworu octem ołowiowym w obecności amonjaku. Osazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$ topi się w temp. 213—215°, w 205° spostrzec można pierwsze oznaki topienia się. W wodzie gorącej dość łatwo rozpuszczalny; roztwory w mieszaninie pirydyny i alkoholu są optycznie bierne. Tworzy bezwodnik $C_{24}H_{30}N_4O_8$, który w wodzie gorącej się nie rozpuszcza. Przy gotowaniu z kwasami laktobioza rozkłada się na cząsteczkę glikozy i galaktozy. Najdokładniej uzyskuje się rozkład, ogrzewając w ciągu 4 godzin 1 część laktobiozy z 20 częściami 2% H_2SO_4.

Prawdziwe drożdże alkoholowe nie są w stanie fermentować cukru mlecznego.

Z pośród odczynów barwnych dodatnio wypadają wszystkie odczyny dawane przez glikozę i galaktozę. Na uwagę zasługuje odczyn następujący: 5 cm^3 moczu zadaje się 2—5 cm^3 stężonego roztworu amonjaku i 5-ma kroplami KOH i ogrzewa do 90°, po 5 minutach wystąpi zabarwienie czerwone o ile mocz zawierał laktobiozę. Glikoza w tych warunkach powoduje powstanie zabarwienia brunatnego [2]). Inna reakcja polega na ogrze-

[1]) Archiv. für Gynäkol 35, 234, (1889).

[2]) Wöhlk, Z. f. analyt. Ch. 43, 670 (1904), Malfatti, Centralbl. f. Harn- und Sexualorgane 16, 68 (1905).

waniu z octanem ołowiawym i dodaniu amonjaku; w razie obecności cukru mlecznego powstaje trwałe czerwone zabarwienie [1]).

W y o s o b n i e n i e l a k t o b i o z y z m o c z u. Mocz strąca się octem ołowiowym, a przesącz zadaje naprzemian tym odczynnikiem i amonjakiem tak długo, jak w roztworze znajduje się ciało optycznie czynne. Dobrze przemyte osady ołowiowe rozkłada się w temperaturze zwyczajnej siarkowodorem, a obecny kwas solny usuwa przez działanie Ag_2O. Przesącz od soli srebrowej traktuje się ponownie siarkowodorem i odparowuje w obecności małej ilości węglanu barowego. Cienki otrzymany syrop zadaje się alkoholem 90%-wym, który spowoduje wytworzenie się bezkształtnego osadu, sączy, a przesącz odparowuje. Po ostygnięciu płynu otrzymuje się kryształy cukru mlecznego, które uwalnia się od zanieczyszczeń wygotowywaniem 60 do 70%-wym alkoholem.

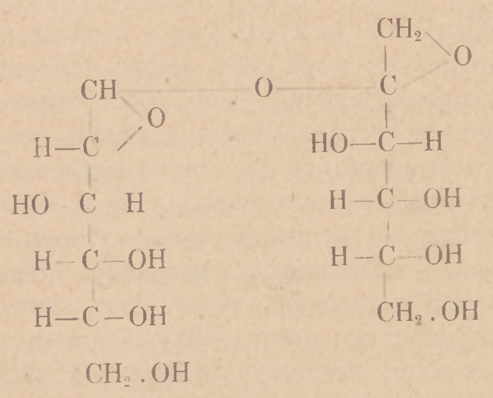
W y k r y w a n i e c u k r u m l e c z n e g o w moczu opiera się głównie na własnościach wytworzonego osazonu, niezdolności fermentowania się przed inwersją, natomiast fermentowania się po inwersji, na reakcji barwnej W ö h l k-M a l f a t t i e g o i wreszcie zdolności wytwarzania kwasu śluzowego pod wpływem kw. azotowego ($d = 1{\cdot}3$).

Ilościowe oznaczenie cukru mlecznego opiera się na własnościach jego redukcyjnych. W 1%-wym roztworze redukuje przy gotowaniu 6-cio-minutowem 0·5 gramów cukru mlecznego 74·0 cm^3 roztworu F e h l i n g a. 1·0 cm^3 roztworu F e h l i n g a = 0·00676 gr. cukru mlecznego. Stosując metodę K u m a g a w a-S u t o-K i n o s h i t a, otrzymuje się stosunek zdolności redukcyjnych cukru mlecznego do glikozy jak 56·5 : 100.

[1]) R u b n e r, Z. f. Biol. **20**, 397 (1884).

δ) Cukier trzcinowy (sacharoza)

posiada budowę:



Ponieważ cukier trzcinowy ulega bardzo łatwo resorbcji alimentarnej, sacharozurja jest zjawiskiem bardzo rzadkiem. Według Smoleńskiego [1]) w jednym przypadku chory (*carcinoma* żołądka) wydzielił po spożyciu 100 gr. cukru trzcinowego znaczne ilości w moczu. Autor przypuszcza, że t. zw. reakcja Cammidge'a w niektórych razach tłumaczyć się może obecnością w moczu cukru trzcinowego.

Cukier trzcinowy tworzy kryształy bezbarwne o p. t. 160 – 165°. $[\alpha]_D = +66{\cdot}5$. Czysty cukier trzcinowy nie redukuje roztworu Fehlinga. Gotowanie z kwasami mineralnemi powoduje t. zw. inwersję, t. j. rozkład na glikozę i lewulozę; cukier inwertowy skręca płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo.

Wykrycie sacharozy w moczu uskutecznia się na zasadzie stwierdzenia własności redukcyjnych po gotowaniu z kwasami, a braku tychże przed inwersją. W tym celu ogrzewa się mocz (50 cm³) z 10 cm³ 20%-go H_2SO_4 lub 5 cm³ dymiącego kwasu HCl w ciągu 10 minut do 70—80°.

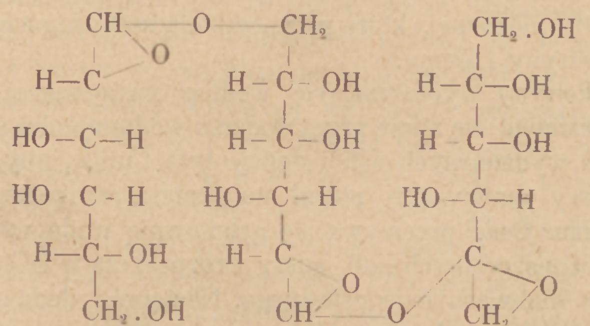
Według Smoleńskiego (l. c.) można wyosobnić cukier trzcinowy, posługując się znaną trudną rozpuszczalnością związku strontowego. 300 cm³ moczu strąca się zasadowym octanem ołowiawym, przesącz uwalnia od ołowiu, dokładnie zobo-

[1]) Z. f. physiol. Ch. **60**, 119 (1909).

jętnia wodzianem sodowym i strąca przez dodanie 5—6-krotnej objętości absolutnego alkoholu. Alkoholowy przesącz zadaje się gorącym nasyconym roztworem $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ i gotuje w ciągu 10 minut. Wytworzony osad zbiera się na sączku, przemywa alkoholem, a następnie wytwarza zawiesinę wodną, którą rozkłada się bezwodnikiem węglowym. Przesącz od $SrCO_3$ odparowuje się w próżni nad CaO, przyczem cukier trzcinowy wydziela się w postaci krystalicznej.

ε) Melitrioza (rafinoza) $C_{18}H_{32}O_{16}$.

Cukier ten, jak wykazały szczegółowe badania, posiada budowę:



reszta galaktozowa   reszta glikozowa   reszta fruktozowa

Można go uważać za produkt kondensacji cukru trzcinowego z galaktozą. Z melitriozą, jako składnikiem moczu, należy się liczyć z tego powodu, że wchodzi w skład licznych środków spożywczych roślinnych i że trudno bardzo ulega asymilacji. Badania n. p. Veita[1]) wykazały, że 65—93% melitriozy podanej *per os* można odzyskać w moczu. Melitrioza krystalizuje się z 5-ma cząsteczkami wody. $[\alpha]_D = +105{\cdot}5^0$. Pod wpływem kwasu octowego i niektórych enzymów drożdży górnych ulega częściowej hydrolizie, dając d-lewulozę i melibiozę. Pod wpływem emulsyny daje galaktozę i cukier trzcinowy. Pod tym względem melitrioza zajmuje stanowisko wyjątkowe, gdyż inne cukry złożone, jak biozy nieredukujące, skrobia, glikoza, nie ulegają inwersji pod wpływem emulsyny. Fakt ten może

[1]) Deutsches Archiv f. klin. Medizin 58, 558 (1897)

służyć do utożsamienia melitriozy; początkowo nieredukujący cukier, dający pod wpływem emulsyny produkt redukujący, może być tylko melitriozą. Oprócz tego jeszcze następujące reakcje mogą być wyzyskane przy wykrywaniu melitriozy: reakcja Seliwanowa (z powodu obecności rdzenia lewulozowego), wytwarzanie kw. śluzowego (z powodu obecności rdzenia galaktozowego), zmniejszenie się polaryzacji po uskutecznionej inwersji, pod wpływem 5-cio-minutowego gotowania z rozcieńczonemi kwasami do połowy (przybliżenie),

ζ) Dekstryny moczu, gumy zwierzęce.

W moczu znajdują się więcej skomplikowane węglowodany o budowie nieznanej, które przypominają zachowaniem się swojem dekstryny i gumy.

Dekstryny wyosabnia się według następującej metody: mocz alkalizuje się silnie przez dodanie wodorotlenku sodowego, sączy od wydzielonych soli i dodaje tyle $CuSO_4$, aby osad błękitny przy ogrzewaniu ulegał na skutek tworzenia $Cu(OH)_2$ sczernieniu. Osad przemywa się gruntownie wodą w celu usunięcia rozpuszczalnych soli, suszy i rozpuszcza w HCl, wystrzegając się nadmiaru tego ostatniego. Następnie dodaje się rozcieńczonego NH_3 tak długo, jak związki miedziowe nie ulegają jeszcze strąceniu, potem 3 objętości alkoholu i ogrzewa do 60^0. Wydzielone kłaczki oczyszcza się kilkakrotnie, strącając wodne ich roztwory alkoholem.

Inna metoda polega na wyosobnieniu dekstrynów w postaci estrów benzoesowych. Mocz alkalizuje się silnie wodorotlenkiem sodowym i traktuje, chłodząc, chlorkiem benzoilowym. Wytworzone estry rozciera się naprzód w kwasie solnym w celu usunięcia zanieczyszczeń, przemywa aż do zniknięcia reakcji chlorowej w przesączu i suszy. Następnie rozpuszcza się w absolutnym alkoholu i sączy. Jednocześnie przygotowuje się na każde 10 gr. estrów benzoesowych roztwór 7·5 gr. metalicznego sodu w 300 cm^3 alkoholu, ochładza do -5^0 i wlewa alkoholowy roztwór estrów. Zmydlenie zwykle można uważać za ukończone po 20—40 minutach. Dekstryn wydziela się przytem w postaci białego proszku. Oczyszcza się go przez kilkakrotne strącenie wodnego roztworu absolutnym alkoholem.

Produkt otrzymany jedną z powyżej opisanych metod przedstawia proszek biały, bez smaku, rozpuszczalny w wodzie. Po dłuższem przechowaniu zatraca się łatwa rozpuszczalność w wodzie.

Z wodnych roztworów strąca się pod wpływem alkoholu a także i kwasu octowego. Skręca bardzo słabo płaszczyznę polaryzowanego światła na prawo. Pod wpływem gorących kwasów mineralnych powstaje ciało słodkie, redukujące, lecz nie ulegające fermentacji, podczas gdy sam dekstryn ma się fermentować pod wpływem drożdży. Azotu produkt ten nie zawiera.

Według Salkowskiego[1]) otrzymuje się dekstryn moczu w sposób następujący: 18—20 litrów moczu odparowuje się do konsystencji syropu; po ochłodzeniu odlewa się od wydzielonych soli i wlewa do kilkakrotnej objętości 96%-go alkoholu, pod wpływem którego strącają się dalsze zanieczyszczenia. Przesącz od tych ostatnich odparowuje się do sucha w próżni. Pozostałość rozpuszcza się w małej ilości wody i strąca dekstryn absolutnym alkoholem. Strąt rozpuszcza się ponownie w wodzie, sączy i dializuje w wodzie bieżącej tak długo, jak długo dializat daje reakcję chlorową. Płyn pozostający w dializatorze ponownie ulega koncentracji i strąceniu absolutnym alkoholem. Po rozpuszczeniu strątu w wodzie zadaje się octanem rtęciowym i węglanem sodowym, sączy, przesącz uwalnia od rtęci, traktuje octanem ołowiawym, przez co usuwa się kwasy oksyproteinowe. Przesącz od tych ostatnich zadaje się wreszcie zasadowym octanem ołowiawym i amonjakiem, a zebrany i przemyty osad rozkłada w obecności wody siarkowodorem. Przesącz koncentruje się i strąca wreszcie alkoholem. Produkt tak otrzymany zawiera dość znaczne ilości azotu. Wodny roztwór nie redukuje roztworu Fehlinga, redukuje natomiast przy ogrzewaniu roztwory srebra. Przy ogrzewaniu z kwasami powstają ciała redukujące. Reakcyj białkowych nie daje. Diastaza nie ma wpływu.

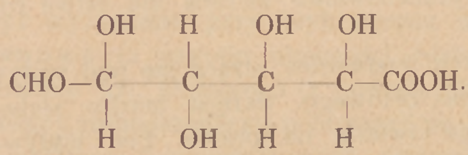
O jednolitości ciał dotychczas opisanych pod nazwą dekstrynów lub gum zwierzęcych moczu należy wątpić.

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1910, Nr. 12, 38, 50.

11. Kwas glikoronowy $C_6H_{10}O_7$ i pochodne.

Budowa chemiczna odpowiada wzorowi:



Ciało to można uważać za produkt utlenienia glikozy, której pierwszorzędny układ alkoholowy został przemieniony w układ karbonowy.

Kwas glikoronowy w postaci t. zw. związków sprzężonych znajduje się w małych ilościach w każdym normalnym moczu. Mayer i Neuberg[1]) stwierdzili, przerabiając 50 litrów moczu, obecność związków fenolu, krezolu, indoksylu i kwasu glikoronowego; ilość ich nie jest wielka; 100 cm^3 zawiera około 0·004 gr. kwasu glikoronowego. Późniejsze badania Tollensa[2]), oparte na dokładniejszych metodach analitycznych, stwierdziły ilości 5—6 razy większe.

W wolnym stanie kwas glikoronowy prawdopodobnie nigdy w moczu się nie znajduje. Podany *per os* ulega prawie całkowitemu spaleniu na kwas szczawiowy, tylko w razie użycia bardzo dużych ilości część zjawia się jako wolny, niezmieniony związek w moczu, a część w postaci związanej.

Kwas glikoronowy jest ciałem syropowatem, dającem przy destylacji w próżni lakton, krystalizujący się w jednoskośnych kryształkach o p. t. 175—178°. Ma smak jednocześnie słony i gorzki. W wodzie rozpuszcza się łatwo, nie rozpuszcza się w absolutnym alkoholu. $[\alpha]_D^5 = + 19{\cdot}2^0$. Pod wpływem środków utleniających Br, lub HNO_3 przemienia się w kwas cukrowy. Przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym lub solnym wytwarza się furfurol i CO_2. Pod wpływem octanu ołowiawego nie strąca się, natomiast strąca się przez zasadowy octan w obecności amonjaku.

Kwas glikoronowy zgodnie z powyższym wzorem konstytucyjnym zachowuje się jak aldehyd, kwas i alkohol, może

[1]) Z. f. physiol. Ch. 29, 256 (1900).
[2]) Tamże, 64, 39 (1910).

skutkiem tego ulegać esteryfikacji i może dawać odczyny związków aldehydowych. Z pośród tych pochodnych na uwagę zasługują:

Oksym glikoronowy

$$CO.(CH.OH)_2.CH.CH.OH.CH:NOH,$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

igiełki o p. t. 149—151°.

Fenilohydrazon glikoronowy

$$CO.(CH.OH)_2\,CH.CH(OH).CH:N.NHC_6H_5.$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

Fenilosazon glikoronowy

$$\begin{array}{lll} COOH.(CH.OH)_3.C & \text{———} & CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| & & \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N.NH—C_6H_5 & & N—NH.C_6H_5 \end{array}$$

wytwarza się przy ogrzewaniu do 40° 1 cząsteczki kw. glikoronowego z 3 cząst. fenilohydrazynu, rozpuszczonego w kwasie octowym. Reakcja dobiega do końca dopiero po kilku dniach Igiełki o p. t. 200—202°.

Kwas glikoronowy, podobnie jak jego sole, redukuje roztwór Fehlinga szczególnie energicznie przy ogrzewaniu. Zwykłe odczyny cukrów wypadają z nim dodatnio.

Według nowszych badań Hildebrandta kw. glikoronowy ulega fermentacji pod wpływem drożdży piwnych.

Na szczególną uwagę zasługują reakcje barwne kwasu glikoronowego. Z α-naftolem, floroglicyną i orcyną daje takie same reakcje jak pentozy. Z naftorezorcyną powstaje barwnik, rozpuszczalny w eterze z piękną barwą fioletową. Reakcję tę wykonywa się według Tollensa[1]) w sposób następujący: Ziarnko kwasu glikoronowego rozpuszcza się w 5—6 cm^3 wody, dodaje 1 cm^3 1%-go roztworu alkoholowego naftorezorcyny i 5—6 cm^3 dymiącego kwasu solnego. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu w ciągu 1 minuty, ochładza i zadaje po 4 minutach eterem. Po wykłóceniu płynu eter zabarwia się na błękitno lub

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 41, 1788 (1908).

czerwono-fioletowo, czasami na czerwono lub czerwono-brunatno. Roztwór eterowy powoduje w widmie smugę absorbcyjną w zieleni przed linją *D*. Z moczem wykonuje się próbę w ten sam sposób. Reakcja Tollensa jest o tyle mało charakterystyczną, że dają ją wszystkie kwasy zawierające obok karbonowego układu aldehydowy lub ketonowy. Zupełnie pewnych wyników w razie obecności kw. glikoronowego można się spodziewać tylko przy użyciu dostatecznie dużego nadmiaru naftorezorcyny, gdyż mocz może zawierać ciała, które reakcję utrudniają, jak lewulozę, cukier trzcinowy i pentozy.

Ilościowe oznaczenie kwasu glikoronowego

opiera się: 1) na polaryzacji, posługując się wyżej podanem skręceniem właściwem, 2) na redukcji powodowanej przez roztwory kw. glikoronowego, przyczem za podstawę służy spostrzeżenie Thierfeldera, że siła redukcji laktonu kw. glikoronowego i cukru gronowego w odniesieniu do roztworu Fehlinga są jednakowe, 3) zapomocą destylacji furfurolowej, którą wykonywa się tak samo, jak w przypadku pentoz. Według Lefèvre'a i Tollensa[1]) lakton kwasu glikoronowego daje $^1/_3$ swej masy furfuroloflorogiicydu. Mnożąc zatem ilość wytworzonego furfuroloflorogiicydu przez 3, otrzymuje się ilość laktonu glikoronowego.

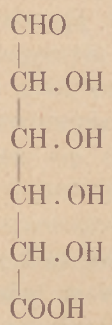
Do wykrywania wolnego kwasu glikoronowego nadaje się próba orcynowa i naftorezorcynowa, obok stwierdzenia zdolności redukowania roztworu Fehlinga w temp. zwyczajnej; dalej stwierdzenie zdolności strącania się przez zasadowy octan ołowiawy i wodę barową, zdolność skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła na prawo i wreszcie wytwarzanie dość charakterystycznego hydrazonu z p-bromofenilohydrazynu, składu $C_{12}H_{13}BrO_6N_2$ o p. t. 142°. Hydrazon ten nie rozpuszcza się w wodzie, mało w eterze, więcej w alkoholu, lecz słabiej niż bromofenilopentosazony i heksosazony.

12 Kwasy glikoronowe sprzężone.

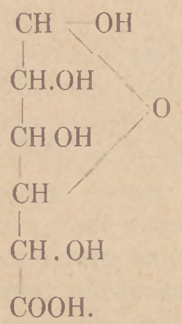
Jak wspomniano, kwas glikoronowy występuje w moczu

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 4518 (1907).

przeważnie w związku z innemi ciałami, w postaci t. zw. kwasów glikoronowych sprzężonych. Podstawą tych ciał jest układ tautomeryczny grupy aldehydowej kw. glikoronowego, przypominający t. zw. etylenotlenowy glikozy lub innych redukujących cukrów, podany przez L. Marchlewskiego[1]).

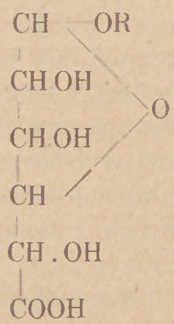


Wzór aldehydowy.

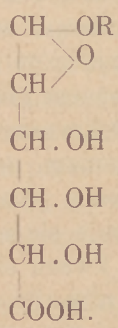


Wzór etylenotlenowy kw. glikoronowego.

Pochodne zatem mają ogólny wzór następujący:



albo



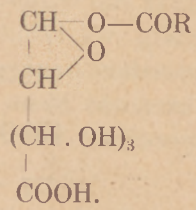
Rodnik R przedstawiać może układy najrozmaitszych ciał.

Sprzężone kwasy glikoronowe są przeważnie ciałami lewoskrętnemi, łatwo rozpuszczalnemi w mieszaninach alkoholu i eteru, dającemi z zasadowym octanem ołowiawym trudno rozpuszczalne osady, zwłaszcza w obecności amonjaku. Redukujących własności nie posiadają, podobnie jak glikozydy, do których są zbliżone konstytucyjnie; redukują natomiast po uskutecznionej hy-

[1]) Journal chem. Society. London, 1893, 1137.

drolizie, gdy ulegną rozkładowi na obie komponenty, z których jedną jest oczywiście kwas glikoronowy.

Oprócz glikoronowych pochodnych powyższego typu poznano w ostatnich czasach jeszcze estrowe połączenie, zbudowane w myśl wzoru:



Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że liczne ciała, wprowadzone do organizmu, opuszczają go w postaci związków sprzężonych kwasu glikoronowego. Stwierdzono to dla alkoholów pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych, aldehydów, ketonów, dwuketonów, nienasyconych węglowodorów, nienasyconych aldehydów i ketonów bez względu na to, czy ciała te należą do szeregu alifatycznego, aromatycznego czy hydroaromatycznego, albo szeregu układów kondensowanych lub heterocyklowych. Wiążą się z kwasem glikoronowym takie ciała, które notorycznie należą do toksycznych, skutkiem czego powstało przypuszczenie, że organizm posługuje się wytwarzaniem związków sprzężonych kwasu glikoronowego do unieszkodliwienia owych trucizn, przypisuje się mu więc obecnie rolę, którą dawniej widziano tylko u kwasu siarkowego.

W y o s o b n i e n i e sprzężonych kw. glikoronowych przedstawia zazwyczaj znaczne trudności, a ze względu na wielką różnorodność spotykaną w tej grupie ciał, o ogólnej, zawsze dającej się stosować metodzie, niema mowy.

Według K ü l z a [1]) następująca metoda daje często dobre wyniki. Mocz zakwasza się kwasem siarkowym lub fosforowym i ekstrahuje się go mieszaniną 2 części eteru i 1 części alkoholu 96%-go tak długo, jak mieszanina ta wyciąga ciała optycznie czynne. Wyciąg alkoholowo-eterowy odparowuje się, po ewentualnem zobojętnieniu. Zawiera on obok kw. glikoronowych

---

[1]) Z. f. Biol. 27, 247 (1890).

sprzężonych jeszcze inne składniki moczu, jak kw. hipurowy. Dążyć należy do uzyskania krystalicznych połączeń wyekstrahowanych kw. glikoronowych, jak soli potasowej, amonowej, barowej, cynkowej, kadmowej, srebrowej albo cynchoninowej, brucynowej, morfinowej, chininowej lub strychninowej.

Inną metodę zalecają Schmiedeberg i H. Meyer[1]). Mocz o odczynie obojętnym zadaje się octanem ołowiawym tak długo, jak powstaje osad, przesącz zaś strąca ostrożnie zasadowym octanem ołowiawym. Cały szereg sprzężonych kwasów glikoronowych strąca się dopiero pod wpływem zasadowego octanu ołowiawego + amonjak. Szukać ich zatem należy zarówno w osadzie spowodowanym przez ocet ołowiowy, jak przez tenże + NH_3. Uzyskane osady rozkłada się zapomocą siarkowodoru, a wodne roztwory przerabia dalej według sposobu Külza.

Kwasy sprzężone glikoronowe dają naogół reakcje wolnego kwasu, a zatem te same odczyny barwne. Wykrycie ich bezpośrednio w moczu przedstawia trudności. Jeżeli mocz skręcający w lewo i nie redukujący, staje się po ogrzewaniu 1—2 godzinnem z kwasem 1—5% H_2SO_4 lub HCl prawoskrętnym i redukującym, wówczas istnieje prawdopodobieństwo, że badany mocz zawierał kwasy sprzężone glikoronowe. Mocz w tym przypadku nie powinien fermentować się ani przed ani po hydrolizie. Jeżeli po uskutecznieniu hydrolizy uda się wyosobnienie p-bromofenilo-hydrazonu kwasu glikoronowego, dowód można uważać za udały w zupełności.

Ilościowe oznaczenie kwasów sprzężonych glikoronowych opiera się na destylacji furfurolowej (por. str. 217).

13. Odczyn Cammidge'a.

Od dawna wiadomo, że bywają mocze, które pomimo zupełnie normalnego zachowania się wobec szeregu odczynników, przecież dają małą ilość trudno rozpuszczalnych połączeń przy traktowaniu fenilohydrazynem. Zjawiskiem tem zajął się szczegółowo Cammidge[2]) i stwierdził, że zdarzają się mocze wolne

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 3, 422 (1879).
[2]) Brit. med. Journal. 1904, I. 776, 1906, 594, 522, 1150.

od cukru, które po ogrzaniu z kwasem solnym dają związki fenilohydrazynowe; to samo stwierdził niejednokrotnie dla moczów cukrowych, uwolnionych od cukru przez fermentację, a potem ogrzanych z kwasem. Według niego pojawianie się osadów fenilohydrazynowych w takich warunkach jest wskaźnikiem chorób trzustkowych. Próbę Cammidge'a wykonywa się w sposób następujący: 10 cm^3 ewentualnie sfermentowanego moczu gotuje się po dodaniu 1 cm^3 stężonego kwasu solnego w ciągu 10 minut, zobojętnia węglanem barowym, sączy i zadaje przesącz 0·75 gr. fenilohydrazynu, rozpuszczonego w małej ilości kwasu octowego + 2 gr. octanu sodowego. Mieszaninę tę utrzymuje się we wrzeniu w ciągu 2 minut. Ponieważ dodatni wynik tej próby mógł, jak wskazywano, powodowanym być poprostu przez kwas glikoronowy, Camidge w następstwie zmodyfikował przepis, który obecnie brzmi: 20 cm^3 moczu [1]) zadaje się 1 cm^3 dymiącego kwasu solnego i utrzymuje w ciągu 10 minut na kąpieli piaskowej we wrzeniu. Po ochłodzeniu dodaje się 4 gr. węglanu barowego, sączy po pewnym czasie i dodaje 4 gr. stałego zasadowego octanu ołowiawego. Sączy się ponownie i strąca ołów przez zagotowanie płynu z 2 gr. siarczanu sodowego. Po ochłodzeniu sączy się, rozcieńcza każde 10 cm^3 do 18 cm^3 i dodaje 0·8 chlorowodorku fenilohydrazynu + 2 gr. stałego octanu sodowego i 1 cm^3 50%-go kwasu octowego. Ogrzewa się następnie w ciągu 10 minut do wrzenia, uzupełniając wyparowaną wodę, sączy na gorąco i uzupełnia w razie potrzeby przesącz do 15 cm^3. W razie dodatniego wyniku próby, wydzielą się po kilku godzinach, lub nawet dopiero po kilkunastu, żółte kłaczki, składające się z delikatnych igiełek o p. t. 165—170°.

Spostrzeżenia Camidge'a potwierdzono kilkakrotnie, ale dotychczas nie wiadomo, co powoduje powstawanie zauważonych osadów krystalicznych. Cammidge przypuszcza, że może chodzić o pentozę. Caro i Wörner [2]) przypisują główną rolę w reakcji tej kw. glikoronowemu. Sprawa wymaga dalszych szczegółowych badań.

---

[1]) Wolnego od białka i cukru.

[2]) Berl. klin. Wochenschr. 46, Nr. 8 (1909).

Pekelharing i Van Hoogenhuyze[1]) podają, że w moczach, wykazujących silnie odczyn Cammidge'a, nie mogli nigdy otrzymać wyraźnej reakcji na pentozy lub kwas glikoronowy. Natomiast udało się im wyosobnić z takich moczów dekstryny w znacznie większej ilości, niż z moczów normalnych. Wyosobnione ciała dawały w odpowiednich warunkach typowe kryształy osazonu Cammidge'a. Na zasadzie swych doświadczeń oraz spostrzeżeń klinicznych popierają autorowie twierdzenie Cammidge'a, iż jego odczyn stoi w związku z nieprawidłową czynnością trzustki. Kostrzewski poglądów tych nie podziela, niema według niego dowodów dostatecznych, któreby za swoistością odczynu Cammidge'a przemawiały.

B) Organiczne składniki, wolne od azotu, szeregu aromatycznego.

Aromatycznych węglowodorów, podobnie jak alifatycznych, w moczu dotychczas nie znaleziono. Podane z pokarmami, ulegają w ustroju najrozmaitszym przemianom. Węglowodory aromatyczne, nie posiadające bocznych łańcuchów, ulegają przeobrażeniu w związki hydroksylowe, pojawiające się następnie w moczu w postaci t. zw. siarczanów organicznych, t. j. estrów kwasu siarkowego lub w związku z kwasem glikoronowym. Tak się rzecz ma z benzenem, naftalenem, fenantrenem. Część węglowodorów zjawia się też w postaci dwuhydroksylowych pochodnych.

Węglowodory natomiast z łańcuchami bocznemi, jak toluen, etylobenzen, ulegają utlenieniu na kwas benzoesowy; ksylen daje kwas tolilowy $CH_3 . C_6H_4 . COOH$, butylobenzen znów wbrew oczekiwaniu hydroksybutylobenzeny.

1. Fenole moczu.

W moczu świeżym wolnego fenolu nie spotykano, natomiast w związku z kwasem siarkowym i glikoronowym. Zauważył go po raz pierwszy w moczu Städeler[2]) w r. 1851,

[1]) Z. f. physiol. Ch. 57, 48 (1918).

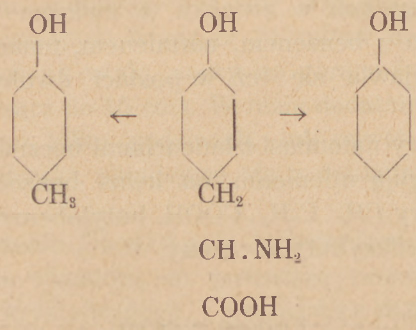
[2]) Ann. d. Ch. & Pharmacie 77, 17 (1851).

a w roku 1876 wykazał Baumann[1]), że znajduje się tam nie w postaci wolnej, lecz w związku z kwasem siarkowym. W nowszych wreszcie czasach udowodnili Meyer i Neuberg, że mała część jego znajduje się w związku z kwasem glikoronowym.

Oprócz hydroksybenzenu $C_6H_5.OH$, znaleziono w moczu p-krezol; u zwierząt trawożernych ten ostatni przeważa nawet znacznie. W moczu końskim ilość p-krezolu wynosi 85% ogólnej ilości fenolów. Oprócz p-krezolu występuje w małej ilości o-krezol i ślady m-krezolu. Menet podaje, iż normalny mocz człowieka zawiera przeciętnie 0·027 gr. (produkcja dzienna). W anormalnych ilość fenolów może ulec powiększeniu, zwłaszcza w chorobach przewodu trawiennego, spowodowanych nadmiernem powiększeniem się ilości bakteryj. W moczu noworodków fenolów nie znaleziono, co wskazywałoby na to, że przewód trawienny noworodków jest wolny od bakteryj.

W przypadkach gruźlicy kiszek również stwierdzono pojawianie się większych ilości fenolów w moczu.

Ciałem macierzystem p-krezolu i fenolu w moczu jest niewątpliwie jeden ze składników ciał białkowych, mianowicie tyrozyna, która ulegać może przeobrażeniu w dwu następujących kierunkach:

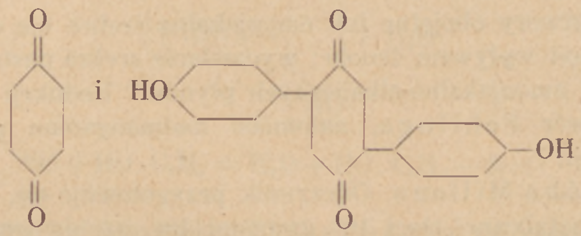


Z czego wytwarzają się małe ilości o- i m-krezolu, dotychczas nie wyjaśnione.

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. **13**, 285 (1878).

α) Fenol (Hydroksybenzen) $C_6H_5 . OH$.

Fenol krystalizuje się w igłach układu rombowego, p. t. 42·5—43°. Pod wpływem powietrza nawet najczystsze preparaty fenolowe zabarwiają się na czerwono, na skutek wytworzenia się przez utlenienie chinonu i fenochinonu [1]):



W zimnej wodzie rozpuszcza się fenol słabo, natomiast miesza się we wszystkich stosunkach z alkoholem, eterem, chloroformem i benzenem. Ligroina rozpuszcza go także słabo.

Fenol reaguje słabo kwaśno i rozpuszcza się skutkiem tego w NaOH i KOH; fenolany ulegają częściowo hydrolizie w wodnych roztworach i reagują skutkiem tego alkalicznie. W amonjaku rozpuszcza się bardzo mało, prawie wcale nie w roztworach Na_2CO_3, to znaczy, że zapomocą eteru można fenol z roztworów zawierających węglan sodowy łatwo wyekstrahować.

Ważniejsze pochodne i reakcje fenolu są następujące: fenolan potasowy $C_6H_5 . OK$ wytwarza się przy rozpuszczeniu potasu w fenolu, fenolan ołowiawy $C_6H_5O - Pb. OH$ przy rozpuszczeniu tlenku ołowiawego w fenolu. Kompleksowa sól, mająca znaczenie przy oznaczeniu ilościowem fenolu, wytwarza się przy działaniu octu ołowiowego na roztwór fenolowy. Sublimat, działając na sól potasową fenolu, wytwarza połączenie czerwone składu $C_6H_5 . OH . HgO$. Do identyfikowania fenolu nadaje się trudno rozpuszczalny związek z α-naftyloizocyjanianem, mianowicie fenilo-naftylouretan:

$$C_{10}H_7 . NH . COOC_6H_5.$$

W celu otrzymania tego związku oblewa się w suchej epruwetce 1·10 gr. fenolu naftyloizocyjanianem (1·7 gr.). Mie-

[1]) Gibbs, Philipp. Journ. of Science 3, Sect. A. 361 (1908—9).

szaninę ogrzewa się słabo, przyczem fenol ulega rozpuszczeniu, a po 12 godzinach wydziela się uretan w postaci krystalicznej. Całość ekstrahuje się wrzącą ligroiną, przyczem mocznik dwunaftylowy, powstający przy reakcji, pozostaje nierozpuszczony. Z ligroiny krystalizuje się uretan o punkcie topl. 136—137°.

Roztwory obojętne lub amonjakalne srebra nie ulegają redukcji pod wpływem fenolu; wydzielanie srebra nastąpi jednak z więcej amonjakalno-alkalicznych płynów. Redukcji nie ulega też roztwór Fehlinga, natomiast nadmanganian potasu natychmiast.

Próba Millona. Odczynnik przygotowuje się, oblewając 50 gr. metalicznej rtęci 100 gramami kw. azotowego ($d = 1{\cdot}4$) i ogrzewając na kąpieli wodnej w celu uzyskania rozpuszczenia rtęci. Roztwór rozcieńcza się podwójną objętością wody. Odczynnik ten traci po kilku miesiącach kwas azotowy, konieczny do reakcji. Brak ten można skorygować, dodając 1% KNO_2.

Roztwór badany na fenol nie powinien mieć odczynu alkalicznego; zadany kilkoma kroplami odczynnika Millona i ogrzany, zabarwia się na czerwono lub, w razie obecności większej ilości fenolu, wydziela czerwony osad, który według Dimrotha[1]) posiada prawdopodobnie budowę:

$$C_6H_4\langle{}^{O}_{Hg} .$$

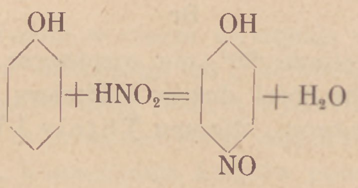
Zapomocą tej reakcji można wykryć fenol w rozcieńczeniu 1 : 200.000. Dają ją prawie wszystkie jednohydroksylowe pochodne benzenu. Jest ona zatem właściwie odczynem na grupę fenolową.

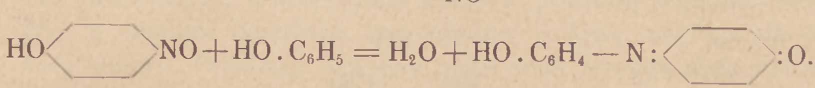
Próba Liebermanna[2]). Roztwory fenolu zabarwiają się pod wpływem stężonego kwasu siarkowego, zawierającego 5—6% kwasu azotawego, na niebiesko. Wykonanie jest następujące: roztwór fenolowy znajdujący się we flaszce z zamknięciem szklannem, zadaje się 4-ro-krotną objętością odczynnika,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32, 764, (1899), 35, 2856 (1902).
[2]) Tamże, 7, 248, 806, 1098 (1874).

wstrząsa i ewent. słabo ogrzewa. Naprzód wytwarza się zabarwienie brunatne, potem zielone, wreszcie błękitne. Reakcja prowadzi naprzód do nitrozofenolu, który kombinuje się z cząsteczką niezmienionego fenolu, daje pochodną chinoidową:





p-Krezol nie daje reakcji Liebermanna, natomiast o-krezol daje [1]).

Reakcja indofenolowa. Roztwór amonjakalny fenolu, zadany rozcieńczonym roztworem chlorku wapna, zabarwia się na zielono, a przy słabem ogrzewaniu na błękitno. Zamiast chlorku wapna, stosuje się z lepszym skutkiem podchloryn sodowy. Warunkiem udania się reakcji jest nie za wysokie ogrzewanie i obecność amonjaku w nadmiarze.

Według Raschiga zachodzą następujące przemiany:

$$NH_3 + NaOCl = NaOH = NH_2 . Cl$$
(chloramin)

$$NH_2 . Cl + C_6H_5OH = HCl + NH_2 . C_6H_4 . OH$$
(p-aminofenol)

$$HO . C_6H_4NH_2 + C_6H_5OH + O = H_2O + OH . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . OH$$
(dwuhydroksy-dwufenilamin)

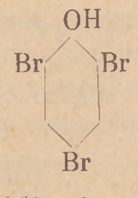
$$HO . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . OH + O = H_2O + HO . C_6H_4 - N . C_6H_4O$$
(indofenol)

Reakcja bromowa Landolta [2]). Brom strąca trójbromofenol nawet we wielkich rozcieńczeniach (w rozcieńczeniu 1 : 40000 natychmiast, a w 1 : 60000 po kilku godzinach). Trójbromofenol wytworzony, ma zabarwienie biało-żółte i budowę:

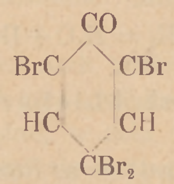
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 36, 2894 (1903).

[2]) Tamże, 4, 70 (1871).

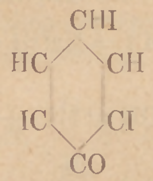


topi się w temperaturze 96°, nie rozpuszcza w wodzie, łatwo w alkoholu. W obecności dużego nadmiaru bromu otrzymuje się trójbromofenolobrom, któremu Thiele i Eichwede[1]) nadają wzór:



Związek ten krystalizuje się w żółtych blaszkach, rozpuszczalnych w chloroformie i siarczku węglowym, o p. t. 148°.

Reakcja Messingera i Vortmanna[2]). Podjodyn sodowy przemienia fenol szybko, zwłaszcza w temp. 50–60°, w trójjodofenol $C_6H_3I_3O$, któremu odpowiada budowa:



Jest to ciało barwy fioletowo-czerwonej, bez zapachu, nierozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonych kwasach, łatwo rozpuszczalne w eterze, chloroformie, benzenie i alkoholu. W tym ostatnim rozpuszcza się z barwą czerwoną. W kryształkach dotychczas nie otrzymano trójjodofenolu; p. t. 157.

Próby jodowa i bromowa mają znaczenie zarówno przy wykrywaniu fenolu, jakoteż ilościowem jego oznaczeniu. Pamiętać jednak należy, że podobnie jak fenol, reaguje z NaOI i NaOBr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 33, 673 (1900).
[2]) Tamże, 22, 2312 (1889).

cały szereg hydroksylowanych związków, jak tymol, rezorcyna, gwajakol, naftole, kwas salicylowy.

Wykrycie fenolu w moczu.

Ponieważ fenole w moczu występują w postaci związków estrowych kwasu siarkowego lub glikoronowego, trzeba je przed wykonaniem odpowiednich reakcyj wydzielić w stanie wolnym. Uskutecznia się to przez destylację moczu z kwasem siarkowym lub fosforowym. Koncentracja kwasów powinna wynosić około 5%, a objętość destylatu co najmniej połowę użytego do roboty moczu. Przekrop zawierać może obok fenolów ciała natury aldehydowej i ketonowej, między niemi furfurol, lotne kwasy tłuszczowe, indol, kw. benzoesowy i lotne ciała organiczne, zawierające azot.

Ilość moczu potrzebna do uzyskania zupełnie pewnych reakcyj fenolowych wynosi 150—250 cm^3. Z przekropem wykonywa się próbę Millona i bromową.

Gdyby przekrop zawierał nadmiernie dużą ilość innych ciał lotnych, postępuje się w ten sposób, że alkalizuje się go silnie wodorotlenkiem sodowym i destyluje ponownie. Ciała nie reagujące z NaOH ulegną przedestylowaniu, a fenole wraz z kwasami pozostaną w kolbce destylacyjnej. Zawartość tej ostatniej przesyca się po ochłodzeniu bezwodnikiem węglowym i ekstrahuje fenole eterem. Eterowy wyciąg wreszcie odparowywa się w temperaturze zwyczajnej, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody i roztworu tego używa do wykonania prób na fenole.

Ilościowe oznaczenie fenolu w moczu.

Metoda Kosslera-Penny'ego i Neuberga[1]). 500 cm^3 moczu koncentruje się na kąpieli wodnej do objętości 100 cm^3. Aceton obecny w moczu ulatnia się, kwas acetylooctowy ulega rozkładowi. Pozostałość przelewa się do kolbki z dobrego szkła o pojemności jednego litra, dodaje 11 cm^3 stężonego kwasu siarkowego rozpuszczonych w 400 cm^3 wody i uzupełnia obję-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 17, 117 (1892) 27, 123 (1899).

tość płynu wodą do 100 cm³. Kolbę zaopatrzyć trzeba korkiem gumowym o 2 otworach; przez jeden z nich prowadzi rurka rozdzielacza, odgrywającego rolę zbiornika wody, dodawanej podczas destylacji w celu utrzymania objętości pierwotnej. Przez

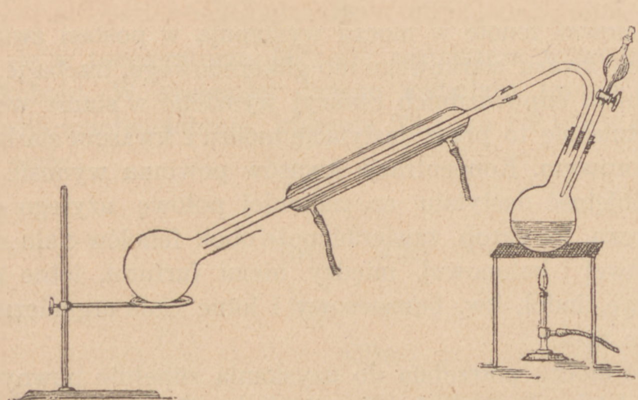


Fig. 53.

drugi otwór przechodzi rurka połączona z chłodnicą (figura 53). Destylat zbiera się do kolby dwulitrowej. Po dodaniu perełek szklannych, ułatwiających równomierne wrzenie, rozpoczyna się ogrzewanie kolbki destylacyjnej. Należy przedestylować połowę płynu pierwotnego, t. j. 200 cm³. Następnie dodaje się z rozdzielacza 200 cm³ wody i znów oddestylowuje. Proceder ten powtarza się jeszcze pięciokrotnie, przyczem przekrop ostatniej destylacji chwyta się oddzielnie do innego odbieralnika. Zresztą o potrzebie wielokrotnych destylacyj, lub zaniechaniu ich, przekona próba na fenol, wykonana z kilku centymetrami kubicznemi odczynnika Millona, który okaże się dostatecznie wrażliwym, o ile nie zawiera zbyt wielkiego nadmiaru kwasu azotowego.

Przekropy łączy się z sobą i uwalnia je przedewszystkiem od kwasu mrówkowego i azotawego. W tym celu dodaje się kilka gramów węglanu magnezowego w celu zobojętnienia kwasów i destyluje ponownie, uzupełniając wyparowaną wodę dwukrotnie z rozdzielacza. Teraz otrzymany destylat może jeszcze zawierać obok fenolów ciała natury aldehydowej lub ketonowej, które usuwa się w sposób następujący. Destylat zadaje się trzema gramami wodorotlenku ołowiawego, wolnego od

HNO_3 i 5 cm^3 octu ołowiowego, albo też tylko 1 gr. NaOH i 6 gr. octanu ołowiawego, dobrze miesza i umieszcza na przeciąg 15 minut na silnie wrzącej kąpieli wodnej. Fenole przemieniają się w zasadowe trwałe fenolany ołowiu, podczas gdy aceton i inne ciała lotne ulegną wyparowaniu. Dla pewności płyn destyluje się jeszcze dodatkowo tak długo, dopóki przekrop przestanie redukować amonjakalny roztwór srebrowy. Wreszcie zakwasza się zawartość kolby destylacyjnej silnie rozcieńczonym kwasem siarkowym i oddestylowywa fenole, uzupełniając dwukrotnie wyparowaną wodę dodatkiem świeżej.

Część przekropu, albo też cały, umieszcza się teraz we flaszce z zamknięciem szklannem, alkalizuje silnie przez dodanie $\frac{n}{10}$ ługu sodowego (zwykle wystarcza 25 -30 cm^3) i umieszcza w kąpieli wodnej o temp. 90°, tak, aby wnętrze miało temperaturę 60°. Następnie usuwa się korek i dodaje z biurety $\frac{n}{10}$ roztworu jodu, mianowicie 15 cm^3 więcej niż pierwotnie dodano $\frac{n}{10}$ ługu, zamyka natychmiast i silnie kłóci. Płyn powinien zachować barwę żółtą także po zupełnem wystygnięciu. Teraz zakwasza się rozcieńczonym kwasem siarkowym i miareczkuje niezużyty jod $\frac{n}{10}$ roztworem $Na_2S_2O_3$, w obecności skrobi.

1 cm^3 zużytego jodu oznacza 0·001567 gr. fenolu lub 0·0018018 gr. p-krezolu.

Metoda Koppeschaara[1]). Znane są dwie odmiany, jedna stosuje wodę bromową, druga mieszaninę bromku sodowego i bromianu sodowego. Odczynniki potrzebne do pierwszej metody:

Roztwór $Na_2S_2O_3$, odpowiadający roztworowi 5 gr. jodu w litrze, roztwór skrobi, woda bromowa, której 50 cm^3 zużywają po zadaniu jodkiem potasu 18—20 cm^3 roztworu powyższego tiosiarczanu. Wreszcie roztwór KI, zawierający w 1 litrze 125 gr.

Wykonanie oznaczenia fenolu: 25 cm^3 roztworu fenolu (który powinien zawierać w litrze około 4 gr.) umieszcza się w kolbie miarowej $^1/_2$-litrowej, dodaje wody bromowej aż do marki i wstrząsa przez pewien czas. Po 15 minutach przelewa

[1]) Z. f. analyt. Ch. **15**, 233 (1876).

się płyn do dużej szklanki zaopatrzonej w 10 cm^3 roztworu jodku potasu i popłókuje dwukrotnie wodą. Wydzielony jod oznacza się następnie przez miareczkowanie tiosiarczanem sodowym w obecności skrobi. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy oznacza się miano wody bromowej, zadając 50 cm^3 5-oma centym. kubicznemi roztworu jodku potasowego i oznaczając wydzielony jod tiosiarczanem sodowym.

Do drugiej metody potrzebne są odczynniki następujące:

Roztwór tiosiarczanu sodowego jak do pierwszej metody, roztwór 5 cząsteczek NaBr i 1 cząsteczki $NaBrO_3$ takiej siły, aby 50 cm^3 po zmieszaniu z 10 cm^3 powyższego roztworu jodku potasowego i 5-oma cm^3 stężonego kwasu solnego i rozcieńczeniu wodą do około 1000 cm^3 zużyło 86—95 cm^3 roztworu tiosiarczanu sodowego. Mieszaninę NaBr i $NaBrO_3$ przygotowuje się w ten sposób, że ług sodowy dobrze ochłodzony zadaje się nadmiarem bromu i odparowuje do sucha. 9 gr. tej mieszaniny rozpuszczonej w 100 cm^3 wody daje zwykle zbyt stężony roztwór; po zmiareczkowaniu go uzyskuje się dane do przygotowania roztworu o odpowiedniej koncentracji.

Wykonanie analizy: po oznaczeniu miana mieszaniny $NaBr + NaBrO_3$ umieszcza się 25 cm^3 roztworu fenolowego we flaszce z korkiem szklannym o pojemności 250 cm^3, dodaje 100 cm^3 miareczkowanego roztworu bromku sodowego i bromianu i 5 cm^3 stężonego kwasu solnego, zamyka szczelnie i dobrze kłóci. Po 15 minutach dodaje się 10 cm^3 roztworu jodku potasowego, zamyka natychmiast naczynie i kłóci ponownie. Wreszcie oznacza się wydzielony jod tiosiarczanem sodowym w obecności skrobi.

Chemizm tych metod polega na tem, że naprzód wytwarza się mieszanina trójbromofenolu i trójbromofenolobromu, który to ostatni pod wpływem HCl reaguje z IK, przemieniając się w trójbromofenol:

$$C_6H_2Br_4O + 2HI = I_2 + HBr + C_6H_2Br_3 . OH$$

trójbromofenol zaś nie uwalnia jodu z jodowodoru. Brom zawarty w mieszaninie $NaBr + NaBrO_3$, nie związany przez fenol, oznacza się w postaci równoważnej ilości jodu. Związany brom odpowiada zawsze równaniu:

$$C_6H_5 . OH + 3Br_2 = 3HBr + C_6H_2Br_3 . OH.$$

β) Krezole.

Jak wspomniano, wszystkie możliwe odmiany krezolów znajdują się w moczu.

1. o-Krezol występuje w kryształach o p. t. 30°, nie rozpuszcza się w odróżnieniu od fenolu w amonjaku, pod wpływem stopionego KOH daje kwas salicylowy, z kwasem pikrynowym daje połączenie $2CH_3 . C_6H_4OH . 3C_6H_2(NO_2)_3OH$ (oba inne izomery pikrynianów nie dają). Roztwory o-krezolu zabarwiają się pod wpływem $FeCl_3$ na niebiesko. Uretan naftylowy o-krezolu topi się w temp. 145°.

2. m-Krezol jest płynem bezbarwnym, wre w 202·8°. Pod wpływem $FeCl_3$ zabarwia się na fioletowo-niebiesko, z KOH stopiony daje m-hydroksybenzoesowy kwas. Uretan naftylowy topi się w 135—136°.

3. p-Krezol krystalizuje się w pryzmach o p. t. 36°. Zabarwia się pod wpływem $FeCl_3$ na niebiesko. Z kwasem solnym i $KClO_3$ daje chinon (tamte izomery tego nie dają). KOH przemienia go w kwas p-hydroksybenzoesowy. Uretan naftylowy topi się w 150—151°.

Oddzielenie krezolów od fenolu i wykrycie ich obok siebie uskutecznia się według metody Riehma[1]), która polega na wytworzeniu związków barowych fenolów i cząstkowej ich krystalizacji. Fenole, wydzielone z badanego płynu przez destylację w parze wodnej, zadaje się w obecności wody taką ilością wody barowej, aby nie było można powonieniem stwierdzić wolnych fenolów. Wszystkie fenole ulegną przytem rozpuszczeniu. Roztwór doprowadza się następnie przez parowanie do krystalizacji. Wydzieli się przytem sól barowa fenolu, jak również o- i p-krezolu, podczas gdy sól m-krezolu pozostanie w roztworze. Wydzielone kryształy zbiera się na sączku i poddaje ponownej krystalizacji. Uzyskane sole rozdziela się następnie na zasadzie różnej ich rozpuszczalności. Sól barowa fenolu wymaga 40% jej wagi wody do rozpuszczenia w temp. 100°, sól o-krezolu wymaga 150%, a p-krezolu 325% w tejże temperaturze. Poszczególne sole rozkłada się następnie kwasem solnym. Metoda

---

[1]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation II, 9 (Berlin, 1891).

może dać rezultaty tylko w razie rozporządzania większą ilością materjału i dotychczas w pracach fizjologicznych zastosowania nie znalazła.

Ilościowe oznaczenie krezolów.

Mieszanina „fenolów“ wydzielona z moczu zawiera przeważenie p-krezol, przeto rezultat otrzymany jedną z metod do oznaczania fenolu wyrazić można jako zawartość p-krezolu. Dokładną zaś metodę oznaczania fenolu obok krezolu zawdzięczamy Siegfriedowi i Zimmermannowi[1]. Zasada jej jest następująca. W jednej porcji płynu, zawierającego oba ciała, oznacza się ilość bromu, zużytą przez fenol i przez p-krezol metodą Kosslera-Penny-Neuberga[2]. W drugiej porcji, przez dobranie odpowiednich warunków, przemienia się fenol w trójbromofenol, a p-krezol w dwubromokrezol, czyli oznacza się tę ilość bromu, która jest koniecznie potrzebną do wytworzenia tych dwu ciał obok siebie.

Rachunek wówczas jest następujący:

Załóżmy, że ilość zużytego bromu w pierwszym przypadku jest b_1
„ „ „ „ „ „ drugim „ „ b_2
„ „ poszukiwana ilość krezolu jest x
„ „ „ „ fenolu „ . . . . y
i uwzględnijmy, że masa cząsteczkowa krezolu = 108·06
„ „ fenolu = 94·05
„ atomowa bromu = 79·92.

Wówczas $b_1—b_2$ oznacza tę ilość bromu, o którą krezol w oznaczeniu drugiem zużył mniej niż w oznaczeniu pierwszem. Ponieważ ilość ta wynosi dla 1 cząsteczki krezolu 2 atomy bromu, więc mamy:

$$\frac{x}{108{\cdot}06} = \frac{b_1 - b_2}{159{\cdot}84},$$

czyli

$$x = \frac{108{\cdot}06\,(b_1 - b_2)}{159{\cdot}84} = 0{\cdot}67605\,(b_1 - b_2).$$

---

[1]) Bioch. Z. 29, 368, (1901).

[2]) Przyczem wytwarzają się trójbromowe pochodne.

Ilość bromu, odpowiadającą nieznanej ilości fenolu, otrzymuje się z różnicy ilości bromu, oznaczonej w pierwszem stadjum metody i ilości bromu odpowiadającej p-krezolowi. Następnie ilość fenolu w takim stoi stosunku do owej ilości bromu, jak masa cząsteczkowa fenolu do masy 6 atomów bromu, czyli:

$$\frac{y}{b_2 - x\frac{479{\cdot}52}{108{\cdot}06}} = \frac{94{\cdot}05}{479{\cdot}52}$$

$$y = \left(b_1 - \frac{0{\cdot}67605\,(b_1 - b_2)\,.\,479{\cdot}52}{108{\cdot}06}\right)\frac{94{\cdot}05}{479{\cdot}52}$$

$$y = b_1 \times 0{\cdot}19613 - (b_1 - b_3)\,.\,0{\cdot}5884$$
$$y = b_2\,.\,0{\cdot}5884 - b_1\,.\,0{\cdot}3923.$$

Bromowanie uskutecznia się mieszaniną $KBr + KBrO_3 + HCl$ lub H_2SO_4.

Potrzebne roztwory:

1) $\frac{n}{10}$ tiosiarczan sodowy;

2) roztwór zawierający 0·834 gr. $KBrO_3$ i 2·97 KBr. Miano tego roztworu trzeba oznaczyć;

3) 5% roztwór KI;

4) roztwór skrobi;

5) mieszanina równych objętości wody i stężonego kwasu siarkowego;

6) 25% kwas solny.

Oznaczenie ilości bromu, wymaganej przez fenol + krezol (b_1). Płyn zawierający fenole (100 cm³) umieszcza się we flaszce z korkiem szklannym o pojemności 500 cm³ dodaje 20—30 cm³ kwasu siarkowego (1 : 1), a następnie nadmiar mieszaniny bromku i bromianu potasu; przy kłóceniu płynu osad zbija się w kłaczki, a płyn powinien mieć wyraźne zabarwienie żółte. Następnie dodaje się jeszcze $^1/_8$ część pierwotnie użytej mieszaniny soli bromowych i pozostawia płyn w spokoju na przeciąg godziny, poczem sączy się przez wełnę szklanną do 25—30 cm³ 5%-go roztworu jodku potasowego, przemywa flaszkę i osad wodą, i miareczkuje przesącz $\frac{n}{10}$ roztworem tiosiarczanu sodowego.

Oznaczenie ilości bromu b_2. Objętość taką samą jak

poprzednio roztworu fenolów umieszcza się we flaszce litrowej, dodaje około 30 cm^3 25% roztworu kwasu solnego i rozcieńsza wodą do 500 cm^3. Następnie dodaje się, zlekka kłócąc płyn, tę ilość mieszaniny bromowych połączeń potasowych, którą trzeba było użyć w poprzednim eksperymencie do spowodowania żółtego zabarwienia płynu i pozostawia płyn w spokoju na 15 minut. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, aby powstający osad wydzielił się w stanie wielkiego rozdrobnienia, co się uzyskuje przez bardzo ostrożne poruszanie płynu. Potem dodaje się do płynu 25—30 cm^3 5%-go roztworu KI, ostrożnie miesza i pozostawia na godzinę w spokoju w ciemności. Wreszcie kłóci się kilkakrotnie silnie płynem i miareczkuje wolny jod $\frac{n}{10}$ tiosiarczanem sodowym.

Obliczenie;

$$x = 0{\cdot}67605\,(b_1 - b_3)$$

$$y = 0{\cdot}5884\,b_2 - 0{\cdot}3923\,b_1.$$

γ) Estry siarkowe fenolów.

1. Ester siarkowy fenolu[1]) $C_6H_5—O—SO_2.OH$ występuje w większych ilościach w moczu koni. Sztucznie można go powiększyć w moczu psów, podając parę gramów fenolu w pokarmie. Z moczu takiego wyosobnić można ester siarkowy fenolu w sposób następujący: 10 litrów moczu odparowuje się na kąpieli wodnej, a syrop otrzymany wytrawia 96%-wym alkoholem. Przesącz zadaje się alkoholowym roztworem kwasu szczawiowego tak długo, jak powstaje osad, zawierający głównie szczawian mocznikowy. Po 10 minutach alkalizuje się bardzo słabo alkoholowym KOH, sączy i paruje do konsystencji syropu. Ten ostatni zestala się po pewnym czasie w postaci kryształków soli potasowej estru siarkowego fenolu $C_6H_5—O—SO_2OK$, którą oczyszcza się przez krystalizację w gorącym alkoholu.

Ester, względnie sól jego potasową, można też otrzymać

[1]) Baumann, Z. f. physiol. Ch. 2, 336, (1878).

sztucznie przez działanie pyrosiarczanu potasu na fenolan potasowy [1]).

Sole kwaśnego estru siarkowego fenolu są łatwo rozpuszczalne w wodzie, nie dają reakcyj fenolowych ani też kw. siarkowego. Pod wpływem kwasów mineralnych następuje szybko hydroliza na fenol i kwas siarkowy. Ten sam rozkład uskuteczniają enzymy wyosobnione z niektórych nasion [2]). Pod wpływem ogrzewania do 160° przekształca się sól potasowa w sól kwasu fenolosulfonowego:

$$C_6H_5—O—SO_2.OK \rightarrow HO.C_6H_4.SO_2.OK.$$

Wolny kwaśny ester rozkłada się stopniowo w wodnym roztworze na składniki.

2. Ester siarkowy p-krezolu ma własności bardzo zbliżone do poprzedniego. Można go otrzymać łatwo z moczu końskiego. Sztucznie powstaje przy ogrzewaniu pyrosiarczanu potasowego z solą potasową p-krezolu.

3. Estry siarkowe o- i m-krezolu także mogą być otrzymane sztucznie i zapewne znajdują się w niektórych moczach.

II. Dwuhydrobenzeny moczu.

Z pośród trzech znanych izomerów występuje w moczu częściej jedynie ortozwiązek, t. zw. pyrokatechina. Hydrochinon znajduje się stale w moczu końskim, a rezorcynę spotyka się jedynie po spożyciu tego ciała. Dwuhydroksybenzeny występują w moczach w postaci estrów kwasu siarkowego albo też kwasu glikoronowego.

a) Hydrochinon (p-dwuhydroksybenzen)



---

[1]) Tamże 2, 336 1878.

[2]) Smith, Z. f. physiol Ch. 13, 419 1888.

jest ciałem krystalizującem się w pryzmach heksagonalnych albo jednoskośnych. P. t. 169°. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu, eterze i gorącej wodzie, bardzo trudno w zimnym benzenie, łatwiej w gorącym toluenie. Środki utleniające przemieniają go łatwo w benzenochinon. W roztworze alkalicznym zabarwia się pod wpływem tlenu powietrza na brunatno. Sole srebrowe i roztwór Fehlinga ulegają pod wpływem hydrochinonu redukcji. Z octanem ołowiawym nie daje, podobnie jak rezorcyna, osadu. Z odczynnikiem Millona daje w temp. zwyczajnej osad żółty, który przy ogrzewaniu staje się czerwony. Podobnie zachowuje się kwas homogentyzynowy. Z $FeCl_3$ wytwarza się przemijająco zabarwienie błękitne, a potem żółte na skutek wytwarzania się chinonu. Wrażliwą jest reakcja następująca: małą ilość sacharynu ogrzewa się z hydrochinonem, w obecności małej ilości kwasu szczawiowego, do 160—170°. Wytworzony produkt rozpuszcza się w wodzie i dodaje kilka kropli 2n NaOH. Powstaje przytem zabarwienie ciemno-czerwono-brunatne z błękitną fluorescencją. Podobna reakcja powstaje przy ogrzewaniu z waniliną.

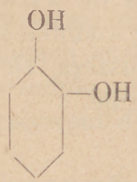
Wykrycie hydrochinonu w moczu.

Według Schmiedeberga[1]) destyluje się mocz, zakwaszony kwasem solnym lub siarkowym w ciągu $^1/_2$ godz. w celu usunięcia lotnych fenolów i kwasów tłuszczowych. Pozostałość ekstrahuje się naprzód eterem a potem estrem octowym. Połączone ekstrakty odparowywa się, pozostałość rozpuszcza w wodzie, gotuje z $BaCO_3$ i filtruje. Przesącz ekstrahuje się ponownie eterem, a po odparowaniu eteru pozostaje hydrochinon obok pyrokatechiny, której obecność może być wykryta na zasadzie zabarwienia się roztworu na zielono pod wpływem bardzo rozcieńczonego roztworu $FeCl_3$. W razie obecności pyrokatechiny zadaje się roztwór obu dwuhydroksybenzenów octanem ołowiawym, który strąci tylko pyrokatechinę. Przesącz od osadu uwalnia się od ołowiu działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego, sączy, ekstrahuje hydrochinon eterem, eter odparowuje

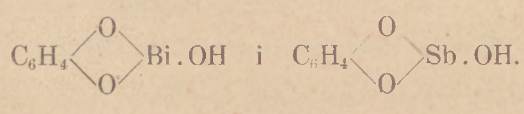
[1]) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 14, 305 (1981).

i krystalizuje pozostałość w gorącym toluenie. Otrzymany produkt bada się wreszcie według wskazówek wyżej podanych (przemiana w chinon, reakcja M i l l o n a).

β) P y r o k a t e c h i n a (o-d w u h y d r o k s y b e n z e n).



Krystalizuje się w wodzie w postaci igieł pryzmatycznych lub jednoskośnych o p. t. 104°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu i eterze, a także w odróżnieniu od hydrochinonu w zimnym benzenie. Z octanem ołowiawym daje biały osad, rozpuszczalny nieco w nadmiarze odczynnika, a także w kwasie octowym. Redukuje sole srebrowe i roztwór F e h l i n g a. Alkaliczne roztwory pod wpływem powietrza brunatnieją. Z solami bizmutawemi i antymonowemi daje sole zasadowe:



Z $FeCl_3$ zabarwiają się rozcieńczone roztwory pyrokatechiny na zielono, a stężone na czarno. Zielone zabarwienie przemienia się pod wpływem węglanów potasowców na fioletowo-czerwone; w celu uniemożliwienia strącenia się żelaza dodaje się przedtem kwasu winnego. Reakcja z sacharynem lub waniliną daje barwnik zielouy. Mieszanina 50 cm^3 H_2SO_4 i 1 cm^3 aldehydu mrówkowego zabarwia się pod wpływem pyrokatechiny na karminowo-czerwono.

Wyosobnienie pyrokatechiny uskutecznia się jak opisano dla hydrochinonu. Osad powodowany octanem ołowiawym zawiesza się w wodzie i traktuje siarkowodorem, sączy, a z przesączu ekstrahuje pyrokatechinę eterem. Otrzymaną po odparowaniu pozostałość bada się zapomocą wyżej wskazanych odczynów na pyrokatechinę.

γ) Rezorcyna (m-dwuhydroksybenzen)

nie znajduje się w moczu. Krystalizuje się w tafelkach o p. t. 277°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu, eterze, nie rozpuszcza się w chloroformie i CS_2. Rezorcyna posiada smak słodki. Redukuje roztwór Fehlinga przy ogrzaniu. Szczególnie wrażliwa reakcja polega na wytwarzaniu fluoresceiny przy ogrzewaniu rezorcyny z bezwodnikiem ftalowym. Otrzymuje się stop, który w NaOH rozpuszcza się z barwą brunatno-żółtą, płyn przytem silnie fluoryzuje.

δ) Estry siarkowe dwuhydroksybenzenów.

Estry te wyosabnia się z moczu w sposób analogiczny jak estry fenolów [1]. Rozróżnia się pomiędzy dwoma następującemi szeregami:

$$C_6H_4\begin{cases}OSO_2.OH\\OH\end{cases} \quad i \quad C_6H_4\begin{cases}OSO_2.OH\\OSO_2.OH\end{cases}.$$

III. Aromatyczne kwasy.

Kwas benzoesowy $C_6H_5.COOH$.

W stanie wolnym występuje ten kwas tylko rzadko w moczu, głównie zaś w związku z aminooctowym kwasem jako kwas hipurowy. Wprowadzony *per os* do ustroju ulega również całkowicie przemianie w kwas hipurowy. Z organizmu ptaków wydziela się kwas benzoesowy w związku z dwuaminowalerjanowym kwasem jako kw. orniturowy.

Kwas benzoesowy krystalizuje się w igiełkach lub blaszkach o p. t. 121—122°. W 100° sublimuje się, a wre w 249°. 100 gr. wody o 24·89° rozpuszcza 0·3400 gr. W gorącej wodzie rozpuszcza się stosunkowo bardzo łatwo, obecność mocznika rozpuszczalność wzmaga, a soli nieorganicznych zmniejsza. W parze wodnej kwas benzoesowy ulatnia się łatwo. W organicznych zwykle używanych rozpuszczalnikach, jak w alkoholu, eterze,

[1]) Z. f. physiol. Ch. 2, 341 (1878).

chloroformie i kw. octowym rozpuszcza się łatwo, trudno natomiast w eterze naftowym.

Oznaczenie kwasu benzoesowego w moczu.

1. Metoda Moosera[1]) polega na ekstrakcji moczu, zakwaszonego kwasem siarkowym, eterem naftowym wrzącym poniżej 40°. W tych warunkach ekstrakcja jest tylko możliwa, jeżeli kwas hipurowy, uprzednio obecny w moczu, uległ rozłożeniu naprzykład pod wpływem działania bakteryj w starym moczu.

2. Lehmann[2]) postępuje tak: mocz alkaliczny odparowywa się do sucha, pozostałość ekstrahuje się alkoholem, alkohol odparowywa, a pozostałość wodnistą po zakwaszeniu kwasem siarkowym ekstrahuje eterem naftowym. Po odparowaniu eteru naftowego w temp, zwyczajnej pozostanie kwas benzoesowy, który należy oczyścić przez rozpuszczenie w wodzie, zakwaszenie 2—3 cm^3 syropowego kw. fosforowego i oddestylowanie w parze wodnej. Z przekropu, który powinien wynosić około 800 cm^3, ekstrahuje się kw. benzoesowy eterem i ekstrakt w temp. zwykłej odparowuje.

3. Metoda Pfeiffera, Blocha i Rieckiego[3]) służy do oznaczenia ogólnej ilości kwasu benzoesowego związanego i wolnego.

Kolbkę destylacyjną pojemności 700 cm^3 łączy się z chłodnicą zapomocą rurki, posiadającej pośrodku wydęcie kuliste, chłodnicę zakończa zagiętym sztućcem, prowadzącym do cylindra miarowago, pojemności 500 cm^3. Kolbka destylacyjna oprócz tego zaopatrzona jest w rozdzielacz, z marką przy 30 cm^3. Destylację uskutecznia się zapomocą kąpieli wypełnionej metalem Rosego. Do kolbki daje się tyle moczu, aby ilość destylować się mającego kwasu benzoesowego nie przekraczała 1 gr., 45 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i kilka perełek szklannych. Następnie destyluje się, bacząc na to, aby w kolbie pozostało zawsze 95 cm^3 płynu, a więc w razie użycia 100 cm^3 oddesty-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 63, 177 (1909).
[2]) Chem. Ztg. 32, 948 (1908).
[3]) Mitteil. d. Landw. Inst. d. Univ. Breslau, 2. 273, 695 (1903, 1904).

lowywa się 50 cm³, a w przypadku użycia 200 cm³ — 150 cm³. Pozostałość w kolbie ma teraz koncentrację sprzyjającą łatwemu destylowaniu się kwasu benzoesowego. Przez rozdzielacz daje się teraz do kolbki 30 cm³ wody i tyleż oddestylowywa; operację tę powtarza się dziesięciokrotnie. Ogółem zatem przy użyciu 100 cm³ moczu otrzyma się 350 cm³ destylatu, przy użyciu 150 cm³ moczu — 400 cm³ i t. d. Kolbkę zamienia się następnie na inną, częściowo wypełnioną alkoholem i destyluje 60—70 cm³ w celu spłókania kw. benzoesowego tkwiącego w rurce chłodnicy. Destylat wodny wraz z małą ilością alkoholu traktuje się teraz prądem wodoru w celu wypędzenia bezwodnika węglowego, zadaje kilku kroplami fenoloftaleinu i neutralizuje dokładnie wodorotlenkiem sodowym, koncentruje przez odparowanie i pozostałość umieszcza w kolbce miarowej pojemności około 80 cm³, posiadającej markę przy 50 cm³. Płyn, słabo na czerwono zabarwiony, zobojętnia się kilku kroplami bardzo rozcieńczonego kwasu solnego i ogrzewa na kąpieli w celu wydzielenia kwasu węglowego; płyn staje się znów czerwony, skutkiem czego ponownie dodaje się kilka kropli kwasu solnego tak, aby płyn przy ogrzewaniu stale pozostał bezbarwny. Po ochłodzeniu płynu dodaje się wody aż do marki, a następnie 10 cm³, lub w razie obecności większych ilości kwasu benzoesowego, 20 cm³ kwasu siarkowego o dokładnie znanej zawartości, którego 10 cm³ odpowiada 1·5—2·0 gr. kwasu benzoesowego. Kolbę umieszcza się na 48 godzin w lodowni, a potem w tejże lodowni, której temp. odczytuje się na dokładnym termometrze, sączy przez suchy filter. Z przesączu odciąga się pewną ilość pipetą i miareczkuje. Rachunek przedstawia się na konkretnym przykładzie jak następuje:

Ilość użytego moczu 100 cm³

Odparowany destylat 50 „ zadany 10 cm³ kwasu siarkowego. 10 cm³ miareczkowanego kwasu siarkowego odpowiada 47·04 cm³ ługu, którego 1 cm³ = 0·0410 gr. kwasu benzoesowego. Temperatura lodowni 8·5°. Z przesączu ostatecznego wzięto 40 cm³ i miareczkowano ługiem, zużyto 18·09 cm³ ługu. Ponieważ w tym przypadku wzięto do miareczkowania tylko $^2/_3$ całej ilości płynu ($^{40}/_{60}$), więc należy dodać do użytej ilości cm³ ługu połowę, t. j. 9·04 cm³, a otrzymaną sumę 27·13 cm³) odjąć od 47·04 cm³ reprezentujących siłę kwasu siarkowego.

Różnica 19·91 cm³ ługu odpowiada wydzielonemu w stanie stałym kwasowi benzoesowemu; mnożąc przez miano ługu (0·0410) otrzymujemy ilość kw. benzoesowego wyrażoną w gramach, mianowicie 0·8163. Według niżej podanej tabeli w 60 cm³ płynu o temp. 8·5° pozostaje w roztworze 0·1806 gr., a zatem ogólna ilość kwasu benzoesowego uzyskana z 100 cm² moczu wynosi 0·8163 + 0·1806 = 0·9969 kw. benzoesowego.

Temp. °C	w 1000 częściach wody rozpuszcza się części kwasu benzoesowego	Temp. °C	w 1000 częściach wody rozpuszcza się części kwasu benzoesowego	Temp. °C	w 1000 częściach wody rozpuszcza się części kwasu benzoesowego
4·5	1·823	9·0	2·083	13·5	2·381
5·0	1·850	9·5	2·114	14·0	2·417
5·5	1·878	10·0	2·146	14·5	2·453
6·0	1·906	10·5	2·178	15·0	2·490
6·5	1·934	11·0	2·211	15·5	2·527
7·0	1·963	11·5	2·244	16·0	2·565
7·5	1·993	12·0	2·278	16·5	2·604
8·0	2·022	12·5	2·312	17·0	2·644
8·5	2·052	13·0	2·346	17·5	2·684

4. Metoda Magnus-Levy'ego[1]) dąży do oznaczenia w moczu wolnego kwasu benzoesowego obok hipurowego. Mocz o odczynie słabo kwaśnym, spowodowanym dodatkiem pierwszorzędnego fosforanu potasowego, odparowuje się w próżni do $^1/_4$ lub $^1/_6$ pierwotnej objętości i strąca większą część kwasu benzoesowego i hipurowego przez zakwaszenie kwasem siarkowym. Osad przemyty wodą nie zawiera kwasu benzoilo-glikoronowego. Przesącz zaś, zawierający tylko małe ilości kwasu benzoesowego i hipurowego, ekstrahuje się eterem, przyczem kwas benzoilo-glikoronowy wyciąga się tylko w śladach. Pozostałość po odparowaniu eteru łączy się z uprzednio otrzyma-

[1]) Bioch. Z. 6, 520, 534 (1907).

nym osadem i ekstrahuje kwas benzoesowy eterem naftowym. który kwasu hipurowego nie rozpuszcza.

Kwasu fenilo-octowego (α-toluilowego) i m-toluilowego w moczu dotychczas nie spotkano.

IV. Aromatyczne hydroksykwasy

Mocz ludzki zawiera szereg hydroksykwasów aromatycznych, które pochodzą z rozkładu tyrozyny, jednej z komponent ciał białkowych. Na obecność ich w moczu wskazali po raz pierwszy E. i H. Salkowski[1]) i Baumann[2]). Rozkład ów tyrozyny powodują bakterje znajdujące się w przewodzie pokarmowym. Zwierzęta chowane w warunkach jałowych hydroksykwasów nie wydzielają. Produkcja dzienna hydroksykwasów wynosi u człowieka 0·010—0·020 gr. Główna ich ilość znajduje się w moczu w postaci wolnej, mała — w związku z kwasem siarkowym.

α) p-Hydroksybenzoesowy kwas $HO.C_6H_4.COOH$.

Według Jaffégo[3]) mocz ludzki kwasu tego nie zawiera, natomiast ma się znajdować w końskim.

β) p-Hydroksyfenilooctowy $HO.C_6H_4.CH_2.COOH$.

jest składnikiem normalnego moczu; ze 100 l. wyosobnił Magnus-Levy[4]) 1·5 gr. kwasu p-hydroksyfenilo-octowego. Mocz chorych na raka ma zawierać go więcej.

p-Hydroksyfenilooctowy kwas krystalizuje się w białych igiełkach o p. t. 148°. Rozpuszcza się trudno w zimnej, łatwo w gorącej wodzie, podobnie jak w alkoholu i eterze. Benzen rozpuszcza go słabo. Przy ogrzewaniu z wapnem przemienia sie w para-krezol. Wobec soli ołowiu zachowuje się charakte-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12, 648 (1879).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 4, 304 (1880), 6, 191 (1882), 10, 125 (1886).
[3]) Archiv f. exper. Pathol. & Pharmakol. 1908, 302.
[4]) Festschrift f. E. Salkowski. Berlin 1904.

rystycznie. Roztwór soli amonowej strąca się przez octan ołowiawy natychmiast, osad rozpuszcza się w nadmiarze octanu ołowiawego, z roztworów tych wydziela się sól $(C_8H_7O_3)_2Pb$. Odczynnik Millona daje zabarwienie czerwone.

γ) Hydroksyfenilopropionowy kwas
$HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$.

Kwas ten, podobnie jak poprzedni, stale występuje w moczu. Krystalizuje się w pryzmach o p. t. 125°. Nie ulatnia się z parą wodną, łatwo rozpuszcza w gorącej wodzie, alkoholu i eterze, także w benzenie. Octan obojętny ołowiawy nie strąca tego kwasu, tylko zasadowy. Odczynnik Millona daje czerwone zabarwienie, roztwór chlorku żelazowego zabarwienie błękitne, potem ciemną smołę. Przy odparowaniu wodnego roztworu ze stężonym kwasem azotowym, powstaje czerwony nitrozwiązek.

Wykrycie p-hydroksyfenilooctowego i p-hydroksyfenilopropionowego kwasu.

a) Baumann[1]) zaleca następujące postępowanie w celu wykrycia obecności tych kwasów w moczu: mocz (około 20 cm^3) zakwasza się kwasem solnym i ogrzewa w ciągu godziny na kąpieli wodnej, wskutek czego lotne fenole ulegną wydzieleniu. Po ochłodzeniu wyciąga się trzykrotnie eterem, a wyciąg eterowy roztworem wodnym sody. Hydroksykwasy przechodzą do tego ostatniego; zakwasza się go H_2SO_4 i ekstrahuje ponownie eterem. Pozostałość po odparowaniu eteru bada się odczynnikiem Millona. Czerwone zabarwienie świadczyć będzie o obecności hydroksykwasów.

Dokładne wyosobnienie obu kwasów wymaga użycia większych ilości moczu[2]). 100 litrów moczu koncentruje się, nasyca sproszkowanym siarczanem amonowym, sączy i zakwasza złekka kwasem siarkowym. Następnie ekstrahuje się płyn grun-

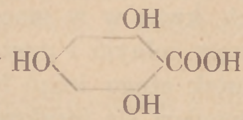
---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 4, 311 (1880).

[2]) Baumann, Z. f. physiol. Ch. 6, 191 (1882). Magnus-Levy Festschr. f. E Salkowski, Berlin 1904, str. 253.

townie eterem, eterowy wyciąg odparowywa, a pozostałość rozpuszcza w wodzie i zadaje octanem ołowiawym, który usuwa w postaci osadu różne inne ciała. Przesącz zadaje się octanem zasadowym i małą ilością amonjaku, na skutek czego strącą się sole ołowiowe aromatycznych kwasów. Osad ołowiowy zbiera się na sączku, przemywa dokładnie wodą, rozkłada siarkowodorem i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru pozostanie olej, który zazwyczaj wkrótce się zestala; zawiera on oba kwasy hydroksylowe. W celu oczyszczenia ich rozpuszcza się w wodzie, gotuje z $BaCO_3$, sączy, a przesącz po zakwaszeniu kwasem mineralnym znów wyciąga eterem, eter odparowywa, a pozostałość wyciska na płytce z porcelany niepolewanej. — Wreszcie krystalizuje się w wodzie. Kwas p-hydroksyfenilooctowy wydziela się naprzód, krystalizuje się go jeszcze raz w benzenie. Płyn pokrystaliczny koncentruje się i ekstrahuje gorącym benzenem, który rozpuści p-hydroksyfenilopropionowy kwas; przy oziębieniu roztworu benzenowego wydziela się on krystalicznie.

δ) Kwas galusowy, p-hydroksymigdałowy, i l-p-hydroksyfenilomleczny.

Kwas galusowy 

trafia się w moczu końskim, rzadziej ludzkim [1]; pochodzi z roślinnych pokarmów. Krystalizuje się z 1 cząsteczką wody, którą traci w 120°. Bezwodny topi się w temp. 222—240°. Łatwo się rozpuszcza w gorącej wodzie, mało w zimnej i eterze, łatwiej w alkoholu. Redukuje roztwory F e h l i n g a i srebrowe. Alkaliczne roztwory brunatnieją. Strąca się przez octan ołowiawy. W celu wyosobnienia tego kwasu z moczu postępuje się tak, jak przy hydroksyfenilooctowym i hydroksyfenilopropionowym opisano. Oddzielenie kwasu galusowego od ostatnio wspomnianych uskutecznia się w ten sposób, że wodny roztwór mieszaniny hydroksykwasów zadaje się octanem ołowiawym, który strąci tylko galusowy

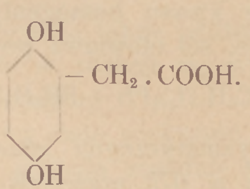
[1]) B a u m a n n, Z. f. physiol, Ch. **6**. 193 (1882).

kwas. Osad przemywa się wodą i rozkłada siarkowodorem, kw. galusowy wyciąga eterem, a pozostałość po wyparowaniu eteru krystalizuje w wodzie.

Kwas p-hydroksymigdałowy ma również spotykać się w moczach, zwłaszcza przy atrofji wątroby. Twierdzenie to Schultzena i Riessa[1]) nie znalazło jednak potwierdzenia przez późniejszych badaczów.

Kwas p-hydroksyfenilomleczny $C_6H_4(OH).CH_2.CH.OH.COOH$ występuje w moczu po karmieniu zwierząt (królików) l-tyrozyną, pozatem w moczu go nie spotykano[2]).

ε) Kwas homogentyzynowy (kw. hydrochinonooctowy).



Kwas ten występuje w moczu tylko w pewnych chorobach przemiany materji w t. zw. alkaptonurji. Chorobę tę scharakteryzował po raz pierwszy w roku 1859 Boedecker, w roku zaś 1891 Wołkow i Baumann[3]) wykryli w moczu alkaptonowym kwas homogentyzynowy. Alkaptonurja jest anomalją wrodzoną i dziedziczną podobnie jak cystynurja. Trwa ona najczęściej przez całe życie bez szkody dla osobnika. Ilość wydzielonego kwasu homogentyzynowego waha się w rozległych granicach. Wołkow i Baumann[4]) znajdowali 3—6 gr. dziennie, największą ilość stwierdził O. Schumm[5]), mianowicie 18·6 gr. Produkcja tego kwasu zależy w znacznym stopniu od gatunku pożywienia i natury znajdujących się w niem ciał białkowych. Stwierdzono, że substancją macierzystą są następujące produkty rozkładu ciał białkowych: l-tyrozyna i l-fenilоalanina.

---

[1]) Chem. Centralbl. **1869**, 680.
[2]) Blendermann, Z. f. physiol. Ch. **6**, 234 (1882).
[3]) Z. f. physiol. Ch. **15**, 228 (1891).
[4]) Tamże, **15**, 228 (1891).
[5]) Münch. med. Wochenschr. **1904**, 1509.

Własności kwasu homogentyzynowego. Kwas homogentyzynowy krystalizuje się z jedną cząsteczką wody, która wydziela się już w temp. zwyczajnej na powietrzu (kryształy wietrzeją). P. t. 146—147°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu i eterze, trudno w eterze naftowym, chloroformie, benzenie i toluenie. Roztwory wodne łatwo żółkną, a alkaliczne brunatnieją bardzo szybko. Łatwość reagowania w ten charakterystyczny sposób z alkaljami spowodowała nadanie temu stanowi anormalnemu nazwy alkaptonurji. Roztwór Fehlinga i amonjakalne roztwory srebra redują się już w temp. zwyczajnej. Kwas homogentyzynowy jest optycznie bierny i nie fermentuje się z drożdżami.

Sole potasowcowe kwasu homogentyzynowego są łatwo rozpuszczalne w wodzie, sól ołowiawa posiada wzór

$$(C_8H_7O_4)_2Pb + 3H_2O,$$

krystalizuje się w pryzmatycznych igłach o p. t. 214—214; 1 część rozpuszcza się w 675 częściach wody o 20°, nie rozpuszcza się w alkoholu i wogóle w rozpuszczalnikach organicznych.

Ester etylowy kwasu homogentyzynowego

$$C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2 . COOC_2H_5$$

wytwarza się przy nasyceniu alkoholowego roztworu kwasu gazowym chlorowodorem. P. t. 119—120°.

Amid dwubenzoilohomogentyzynowego kwasu

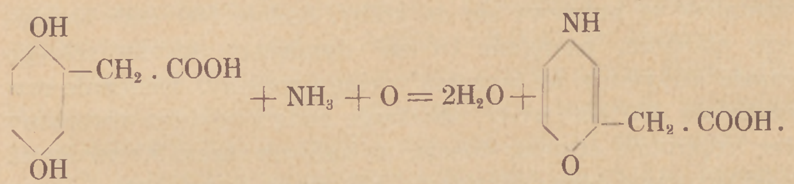
$$C_6H_3(OCOC_6H_5)_2 . CH_2 . CONH_2$$

wytwarza się przy kłóceniu amonjakalnego roztworu kwasu benzoilohomogentyzynowego. Związek ten wytwarza się też przy bezpośredniem benzoilowaniu alkaptonowych moczów.

Chlorek żelazowy zabarwia roztwór kwasu homogentyzynowego na niebiesko; barwa ta jednak niebawem znika. W obecności alkaljów roztwór zabarwia się pod wpływem powietrza żółto, a potem brunatno-czarno. Odczynnik Millona daje przy ogrzewaniu czerwone zabarwienie. Mörner[1]) podaje następu-

[1]) Z. f. physiol. Ch. 69. 329 (1910).

jącą t. zw. alkaptochromową reakcję: $^1/_2$—2%-owy roztwór kw. homogentyzynowego lub mocz alkaptonowy zadaje się amonjakiem w takiej ilości, aby zawartość NH_3 wynosiła 1—4%. Mieszaninę tę umieszcza w probówce o średnicy 0·75—2·0 cm^3 i pozostawia na powietrzu na przeciąg 12—24 godzin; powstaje przytem intensywne zabarwienie czerwono-fioletowe. Prawdopodobnie zachodzi następująca reakcja:



Tę samą reakcję dają także toluhydrochinon i hydroksyhydrochinon. Barwnik w reakcji się wytwarzający otrzymano też w stanie krystalicznym.

Mocz alkaptonowy daje większość powyżej opisanych reakcyj. Świeży mocz posiada zupełnie normalny wygląd, pieni się tylko silnie przy wstrząsaniu i stojąc na powietrzu stopniowo ciemnieje, w miarę potęgowania się reakcji alkalicznej.

Wyosobnienie kwasu homogentyzynowego z moczu alkaptonowego.

Użyć należy świeżego moczu.

1. Metoda Wołkowa i Baumanna[1]). Mocz ekstrahuje się po dodaniu na każde 1000 cm^3 10 gr. kwasu siarkowego eterem kilkakrotnie. Wyciąg uwalnia się od eteru, a pozostałość zadaje, po rozpuszczeniu w wodzie, w temp. wrzenia płynu stężonym roztworem zasadowego octanu ołowiawego, dopóki powstaje osad, poczem natychmiast się sączy. Z przesączu krystalizuje się sól ołowiawa kwasu homogentyzynowego. W razie użycia octanu ołowiawego obojętnego, strącenie nie jest zupełne.

2. Metoda Garroda[2]). Mocz zadaje się w temperaturze wrzenia sproszkowanym octanem ołowiawym (6 gr. na 1000 cm^3

---

[1]) l. c.

[2]) Jour. de Physiol. 23, 512 (1898).

moczu), sączy i pozostawia przesącz w lodowni. Sól kw. homogentyzynowego wydzieli się wtedy przy oziębieniu.

Z otrzymanej soli ołowiawej wydziela się ołów zapomocą H_2S, a przesącz od PbS da krystaliczny kwas homogentyzynowy.

3. Metoda O. Schumma[1]). 200 cm³ moczu zadaje się 30 cm³ 25% HCl i koncentruje na kąpieli wodnej do 25 cm³. Pozostałość tę przelewa się do kolby, dodaje 100 cm³ absolutnego alkoholu, następnie 10 cm³ dymiącego kwasu solnego i całość utrzymuje we wrzeniu w ciągu godziny. Następnie rozcieńcza się 300 cm³ wody, alkalizuje sodą i wyciąga utworzony ester trójkrotnie eterem, stosując za każdym razem 80 cm³ eteru. Po odparowaniu eteru otrzymuje się masę krystaliczną, którą krystalizuje się w wodzie. P. t. 119—120°.

Ilościowe oznaczenie kwasu homogentyzynowego opiera się na zdolnościach jego redukcyjnych.

1. Metoda Baumanna i Embdena[2]). Mocz alkaptonowy zadaje się po przesączeniu amonjakiem, stosując na każde 10 cm³ — 10 cm³ NH_3 o zawartości 8% i kilka cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$. Po 5 minutach dodaje się kilka kropli węglanu amonowego i roztworu chlorku wapniowego, które wytwarzając $CaCO_3$ porywają rozdrobnione, przy redukcji wydzielone srebro. Klarowny przesącz zadaje się ponownie kilkoma kroplami $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ i powtarza tę próbę aż uzyska się płyn pozbawiony własności redukcyjnych, a rozcieńczony kwas solny da zaledwie dostrzegalne zmętnienie, spowodowane przez AgCl. Po wyznaczeniu przybliżonej zawartości kwasu homogentyzynowego wykonywa się próbę ostateczną, przy której wskaźnikiem będzie wyłącznie zmętnienie spowodowane przez HCl. W razie konieczności użycia więcej niż 8 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ należy pierwotny dodatek amonjaku podnieść. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ wykazuje według Baumanna 0·004124 gr. kwasu homogentyzynowego.

2. Metoda Denigès'a[3]). 10 cm³ klarownego moczu al-

[1]) Münch. med. Wochenschr. **1904**, 1599.
[2]) Z. f. physiol. Ch. **18**, 304 (1894).
[3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**, 50 (1897).

kaptonowego zadaje się 10 cm³ NH_3, a następnie 20 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$. Po 5 minutach dodaje się parę kropli $CaCl_2$ i $(NH_4)_2CO_3$ i rozcieńcza do 50 cm³. Następnie sączy się przez suchy sączek, a 25 cm³ przesączu zadaje 5 cm³ NH_3, 50 cm³ wody i 10 cm³ $\frac{n}{10}$ KCN i miareczkuje $\frac{n}{10}$ roztworem $AgNO_3$, dodając przed samym końcem miareczkowania kilka kropli jodku potasowego. Opalescencja wskaże na koniec reakcji. Ilość $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ zużyta przy miareczkowaniu końcowem, odpowiada kwasowi homogentyzynowemu. 1 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ = 0·0042 gr. kwasu.

Ponieważ normalny mocz także zużywa pewną ilość $AgNO_3$. Mörner[1]) zaproponował wprowadzenie korekcji, polegającej na odjęciu 0·3 cm³ $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ dla każdych 10 cm³ moczu.

W normalnym organizmie człowieka ulega kw. homogentyzynowy spaleniu. Ustrój psa wydziela z niego CO_2 i wytwarza toluhydrochinon, który ulega w moczu wydzieleniu w postaci estru siarkowego.

Oddzielenie fenolów, dwuhydroksy-benzenów i hydroksykwasów.

Na zasadzie właściwości fenolów, dwuhydroksy-benzenów i hydroksykwasów wyżej opisanych łatwo można ułożyć metodę, pozwalającą trzy te grupy ciał od siebie oddzielić.

Mocz zakwaszony kwasem solnym destyluje się w celu wydzielenia lotnych kwasów t. j. hydroksybenzenu i hydroksytoluenów. Przekrop bada się na poszczególne fenole, jak opisano.

Kwaśny, pozostały w aparacie destylacyjnym, płyn wykłóca się kilkakrotnie eterem, który wyekstrahuje zarówno dwuhydroksybenzeny jak hydroksykwasy. Połączone eterowe wyciągi ekstrahuje się następnie rozcieńczonym roztworem węglanu sodowego, który rozpuści w sobie hydroksykwasy a pozostawi hydrochinon i pyrokatechinę w eterze. Ten ostatni roztwór odparowywa się, rozpuszcza w wodzie pozostałość i zadaje octanem ołowiawym. Osad wskazywać będzie na obecność pyrokatechiny; po uwolnieniu jej od ołowiu przez działanie siar-

---

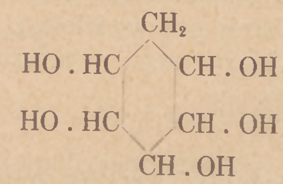
[1]) Z. f. physiol. Ch. 16, 255 (1892).

kowodoru wykonywa się próbę z chlorkiem żelazowym, który daje z pyrokatechiną zabarwienie zielone, to zaś pod wpływem amonjaku i kwasu winnego przemienia się w fioletowe. Przesącz od osadu ołowiowego bada się na hydrochinon odczynem Millona.

Wyciąg sodowy, zawierający hydroksykwasy, zakwasza się kwasem solnym i ponownie ekstrahuje wolne kwasy eterem. Eterowy wyciąg odparowany bada się na obecność hydroksykwasów aromatycznych odczynem Millona.

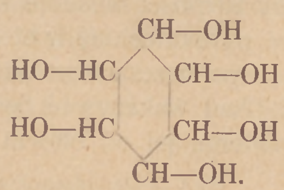
C) Cykloalifatyczne połączenia moczu.

a) d-Kwercyt (pięciohydroksy-cykloheksan)



Kwercyt znajduje się w żołędziach, niektórych liściach i korach drzew. Do moczu może się dostać po spożyciu materjałów zawierających kwercyt. Kwercyt krystalizuje się w pryzmach o p. t. 222—225°. $[\alpha] = +24{\cdot}24°$. Rozpuszcza się łatwo w gorącej wodzie, mało w alkoholu, wcale się nie rozpuszcza w eterze. Strąca się pod wpływem octanu ołowiawego i amonjaku. Na alkalja kwercyt nie jest wrażliwy, nie posiada zdolności redukujących i nie ulega fermentacji. Pod wpływem stopionego KOH powstaje chinon i hydrochinon.

β) m-Inozyt (mezoinozyt, damboza, sześciohydroksycykloheksan)



Inozyt stale występuje w moczu człowieka i psa i to

w dość znacznych ilościach; 1 litr zawiera według Starkensteina[1]) 0·8 gr.

Zwiększone ilości inozytu występują w przypadku *diabetes insipidus*, a także przy sztucznej poliurji, spowodowanej nadmiernem piciem wody.

Inozyt krystalizuje się z dwoma cząsteczkami wody w postaci dużych kryształów. Kryształy tracą wodę w 100—110°. Odwodniony inozyt topi się w temperaturze 250°. Roztwór Fehlinga nie redukuje się pod wpływem roztworów inozytu. Redukcji ulegają natomiast amonjakalne roztwory srebra w obecności NaOH.

Z połączeń inozytu na uwagę zasługują: sól barowa $C_6H_{12}O_6BaO$, wytwarzająca się pod wpływem metyloalkoholowego roztworu $Ba(OH)_2$.

Połączenie $(C_6H_{12}O_6)_2 . PbO$ wytwarza się przy zmieszaniu stężonych roztworów inozytu i octanu ołowiawego. Ester kwasu fosforowego nosi nazwę fityny i znajduje się w licznych produktach roślinnych.

Inozyt nie daje barwnych reakcyj węglowodanów, natomiast następujące dość charakterystyczne:

a) Próba Gallois'a[2]). Przy zmieszaniu kropli roztworu inozytu z kroplą azotanu rtęciowego powstaje zabarwienie biało-żółte, które przy ogrzewaniu przemienia się w czerwone. Przy ochłodzeniu zabarwienie znów znika. Obecność nadmiaru azotanu rtęciowego, ciał węglowodanowych i białkowych uniemożliwia tę reakcję.

b) Próba Scherera[3]). Kroplę roztworu inozytu zadaje się kroplą kwasu azotowego o gęstości = 1·2 i roztworu $CaCl_2$, a następnie kroplą 1%-go roztworu chlorku platynowego. Przy odparowaniu tej mieszaniny otrzymuje się różowo-czerwone zabarwienie. Pod wpływem wilgoci powietrza zabarwienie staje się pomarańczowe. Według Maquenne'a reakcja ta polega na tworzeniu się czterohydroksychinonu i kw. rodizonowego. Zapomocą niej można wykryć 0·0003—0·0005 gr. inozytu.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 58 162 (1908).

[2]) Z. f. analyt. Ch. 6 264 (1865).

[3]) Ann. d. Ch. & Pharmazie 81, 375 (1852).

Wyosobnienie inozytu z moczu.

Polecić można dwie metody:

1. Metoda P. Mayera[1]). Mocz zakwasza się kw. octowym i strąca sproszkowanym octanem ołowiawym. Przesącz ogrzewa się do wrzenia, strąca zasadowym octanem ołowiawym, dodaje jeszcze amonjaku tak długo, jak powstaje osad. Po 24 godzinach odsącza się osad, przemywa wodą, zawiesza w wodzie i rozkłada siarkowodorem. Przesącz od PbS koncentruje się na kąpieli wodnej do 50—60 cm³, filtruje, odparowuje dalej w próżni do 20 cm³ i zadaje dużą ilością absolutnego alkoholu. Po 24 godzinach zbiera się wydzielony inozyt na sączku i przemywa absolutnym alkoholem i eterem.

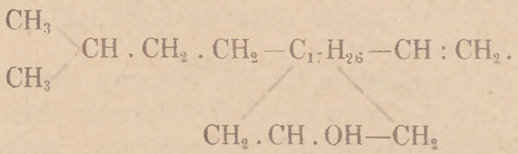
2. Metoda Starkensteina[2]). Mocz uwolniony od ewent. obecnego białka przez proces koagulacji, strąca się roztworem azotanu barowego i azotanu srebrowego, sączy i uwalnia od srebra i baru (i wogóle wapniowców) przez dodanie fosforanu sodowego i NaOH. Po odsączeniu osadu zakwasza się kwasem octowym i traktuje octanem ołowiawym. Spowodowany osad odsącza się, a przesącz strąca zasadowym octanem ołowiawym w obecności amonjaku. Ostatnio otrzymany osad rozrabia się wodą i traktuje siarkowodorem. Przesącz od PbS odparowuje się do sucha, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody, zakwasza stężonym kwasem octowym i znów odparowuje do sucha. Wreszcie rozpuszcza się w occie lodowym i strąca absolutnym alkoholem.

γ) Cholesteryna.

Niezwykle interesujące to ciało spotyka się niekiedy w moczu w postaci wolnej i estru. Poehl[3]) znalazł w moczu epileptyka 0·25%. Stwierdzono jej obecność w przypadkach chylurji, *tabes* i *cystitis*. Budowy cholesteryny dotychczas dokładnie nie znamy, nawet co do wzoru empirycznego istnieje niepewność. Jedni przemawiają za wzorem $C_{27}H_{44}O$, inni za

[1]) Biochem. Z. 2, 398 (1907).
[2]) Z. f. experim. Pathol. u. Therapie 5, 378 (1909).
[3]) Petersb. med. Wochenschr. 2, 3 (1877).

$C_{27}H_{46}O$. Według Windausa[1]) budowę cholesteryny oddaje wzór:



O układzie $C_{17}H_{26}$ mamy słabe pojęcie, jest jednak rzeczą prawdopodobną, że zawiera układy cyklo-alifatyczne, albo hydroaromatyczne (por. uzupeł.). P. t. preparatów suszonych w próżni 148·5°.

Cholesteryna nie rozpuszcza się w wodzie, alkaljach i rozcieńczonych kwasach, natomiast łatwo w CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, pirydynie i eterze. Wrzący alkohol rozpuszcza dość łatwo. Roztwory skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo, w roztworze eterowym stwierdzono $[\alpha]_D = -31{\cdot}59°$.

Dzięki obecności w cząsteczce układu CH . OH, cholesteryna daje szereg reakcyj alkoholowych. Przy ogrzewaniu z kwasami wytwarza estry. Cholesteryna wchłania brom, jod, chlor, HCl, jak również wodór, dzięki podwójnym wiązaniom. Szczególnie charakterystyczny jest dwubromek, wytwarzający się z 1 cząsteczki cholesteryny i 2 atomów bromu.

Wykrywanie cholesteryny w moczu. Mocz ekstrahuje się eterem, po odparowaniu wyciągu eterowego otrzymuje się w razie obecności większych ilości cholesteryny kryształki rombowe bardzo charakterystyczne. W razie obecności małych ilości cholesteryny korzysta się z łatwości reagowania cholesteryny z bromem. Windaus[2]) poleca materjał zawierający cholesterynę rozpuścić w możliwie małej ilości eteru i traktować nadmiarem roztworu 5 gr. bromu w 100 gr. octu lodowego. Dwubromek cholesterynowy wkrótce się wydzieli w postaci długich igiełek o p. t. 124—125°.

Tenże autor[3]) zaleca stosowanie reakcji digitoninowej. Digitonina reaguje w alkoholowym roztworze z cholesteryną natychmiast, dając osad złożony z delikatnych igiełek. Wytwo-

[1]) Archiv der Pharmazie **246**, 117 (1908).
[2]) Tamże **246**, 122 (1908).
[3]) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. **42**, 238 (1909).

rzony związek o składzie bardzo skomplikowanym ($C_{82}H_{140}O_{29}$), może być krystalizowany we wrzącym alkoholu metylowym. Zapomocą tej reakcji można wykazać 0·0001 gr. cholesteryny w 1 cm^3 90%-go alkoholu.

Ważne są też niektóre barwne odczyny cholesteryny.

1. Reakcja Salkowskiego[1]) Roztwór chloroformowy, zawierający kilka centygramów cholesteryny, zadaje się taką samą objętością stężonego kwasu siarkowego i kłóci. Warstwa chloroformowa zabarwia się przytem na czerwono, a kwas siarkowy zdradza silną fluorescencję zieloną. Roztwór chloroformowy odlany do porcelanowej miseczki, zabarwia się na skutek przyciągania wilgoci naprzód na błękitno, potem na zielono i wreszcie na żółto.

2. Reakcja Liebermanna[2]). Nieco cholesteryny rozpuszcza się w suchym chloroformie, dodaje 2—4 kropli bezwodnika kwasu octowego, a następnie ostrożnie kwasu siarkowego. Płyn zabarwia się przemijająco na czerwono, a potem na niebiesko, a po pewnym czasie na zielono. W razie obecności tylko bardzo małych ilości cholesteryny otrzymuje się odrazu zabarwienie zielone.

3. Reakcja Tschugajewa[3]). Roztwór cholesteryny w occie lodowym zadaje się kilku kroplami chlorku acetylowego i kawałkiem chlorku cynkowego i ogrzewa w ciągu 5 minut; płyn zabarwia się na czerwono i jednocześnie zauważyć się da silna fluorescencja. Zapomocą tej reakcji można wykryć cholesterynę w rozcieńczeniu 1:80000.

Ilościowe oznaczenie cholesteryny.

Najpewniejsza jest metoda Windausa, oparta na trudnej rozpuszczalności związku digitoniny i cholesteryny. Produkt badany rozpuszcza się w 50-cio-krotnej ilości wrzącego 95%-go alkoholu i zadaje 1%-wym roztworem digitoniny w 90%-wym alkoholu tak długo, jak powstaje osad. Po kilku godzinach są-

---

[1]) Archiv. d. ges. Physiol. 6, 207 (1872).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 1803 (1885).

[3]) Z. f. angew. Ch. 19 0, 618.

czy się przez filter Goocha, przemywa alkoholem i eterem, suszy w 100^0 i waży. Z ilości *a* otrzymanego produktu oblicza się ilość *c* cholesteryny na mocy wzoru:

$$c = a \frac{386{\cdot}25}{1589{\cdot}06} = a \times 0{\cdot}2431,$$

gdzie 386·25 = masie cholesteryny, a 1589·06 = masie digitonino-cholesterydu. Pragnąc po wykonaniu ważenia zregenerować digitoninę, należącą do bardzo kosztownych preparatów, poddaje się digitonino-cholesteryd ekstrakcji wrzącym ksylenem w ciągu 10 godzin. W temp. wrzenia ksylenu następuje dysocjacja, cholesteryna się rozpuszcza, a digitonina pozostaje w aparacie ekstrakcyjnym. Tę ostatnią przemywa się eterem i krystalizuje w 10 częściach 85%-go alkoholu.

Zapomocą tej metody można też oddzielić cholesterynę od jej estrów, gdyż digitonina reaguje tylko z pierwszą.

δ) Kwasy żółciowe

występują w moczu w przypadkach żółtaczki, cholery azjatyckiej i przy zatruciach arszenikowych. Według Mörnera normalne mocze mają także zawierać ich ślady. Kwasy te omawiamy szczegółowo w rozdziale o żółci.

Organiczne składniki moczu zawierające azot

Składniki organiczne moczu, zawierające azot, przedewszystkiem nadają tej wydalinie ustroju specyficzne cechy. Należą one do najrozmaitszych grup związków organicznych, począwszy od najprostszych, jak metylamin, a kończąc na najwięcej skomplikowanych, jak ciała białkowe. Ponieważ ilościowe ich oznaczenie często idzie w parze z oznaczeniem ogólnej ilości azotu moczu i amonjaku, więc też metodom, które do tego dążą, na wstępie tego działu poświęcimy uwagę.

Oznaczenie ogólnej ilości azotu moczu według Kjeldahla.

Metoda Kjeldahla opiera się na tem, iż azotowe skła-

dniki moczu, ogrzewane z nadmiarem kwasu siarkowego stężonego, ulegają zupełnemu spaleniu, azot zaś w ich cząsteczkach tkwiący przemienia się w amonjak, który łączy się z kwasem siarkowym. Spalenie to ułatwia w wysokim stopniu obecność pewnych ciał, działających na podobieństwo katalizatorów, jak siarczan miedziowy, siarczan potasowy, chlorek platynowy lub tlenek rtęciowy. Po uskutecznieniu rozkładu alkalizuje się płyn, przyczem amonjak ulega wydzieleniu w stanie wolnym. Zapomocą procesu destylacji wydziela się ów amonjak i oznacza zapomocą jednej ze znanych metod analitycznych, najczęściej zaś przez miareczkowanie.

Szczegóły metody są następujące: do kolbki ze szkła jenajskiego z długą szyjką (t. zw. Kjeldahlowskiej) o pojemności 100 cm^3 daje się 2·0 cm^3 moczu, a w razie rozcieńczonych moczów do 5 cm^3, 0·05—0·1 gr. tlenku miedziowego lub miedzi metalicznej i 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego, absolutnie wolnego od związków azotowych. Kolbkę umieszcza się w pozycji pochyłej i ogrzewa naprzód słabo, przyczem niebawem nastapi energiczny rozkład substancji organicznej, poczem, gdy gwałtowniejsza reakcja minie, podgrzewa się silniej prawie do punktu wrzenia kwasu siarkowego. Ponieważ kwas siarkowy ulega przytem redukcji na SO_2, aparat powinien być ustawiony w tak zwanem dygestorjum pracowni, aby eksperymentatora uchronić od szkodliwego działania tego gazu. Zwykle bada się cały szereg prób jednocześnie. W handlu dostać można odpowiednie statywy, które umożliwiają wygodne ogrzewanie większych ilości kolbek Kjeldahla (fig. 53 str. 335).

Ogrzewanie z kwasem siarkowym powinno trwać najmniej 3 godziny, przyczem płyn wyjaśnia się i ostatecznie ma zabarwienie zielone, niekiedy z odcieniem brunatnym. Następnie usuwa się kolbę ze statywu, umieszcza na odpowiednio wyżłobionej korkowej podstawce i dodaje zaraz nie zanadto sproszkowanego nadmanganianu potasowego w małych porcjach tak długo, aż mętny szary płyn otrzyma barwę brudno-ciemno-zieloną od wytworzonych połączeń manganu. Po zupełnem ostygnięciu płynu wlewa się go do kolby aparatu destylacyjnego, w której znajduje się około 70 cm^3 wody wraz z opłóczynami [1]) kolbki Kjel-

[1]) Płócze się trzykrotnie, biorąc za każdym razem 50 cm^3 wody.

d a h l a. Aparat destylacyjny (fig. 55) składa się z części następujących: kolbki destylacyjnej *A*, nasadki *B* [1]), chłodnicy i odbieralnika *C*. Chłodnica powietrzna szklanna wystarcza. Odbieralnik zaopatrzony jest marką wskazującą 100 cm³; na 2 cm³ moczu wlewa się do niego 15 cm³ $\frac{n}{7}$ kw. siarkowego. Do kolbki destylacyjnej daje się następnie 60 cm³ 30% ługu, szybko łączy zapomocą korka gumowego z nasadką *B* i rozpoczyna destylację. Oddestylować trzeba silnie, gdyż wówczas najmniej odczuć się daje przykre uderzanie płynu w kolbie. Destylacja jest zwykle ukończona w ciągu 8 do 10 minut.

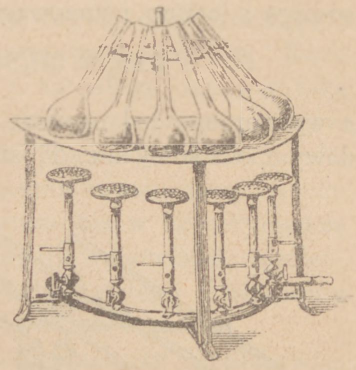


Fig. 53.

Po ukończeniu destylacji miareczkuje się płyn odbieralnika w celu wypróbowania, jaka ilość kwasu $\frac{n}{7}$ nie została zobojętniona przez amonjak, wydzielony

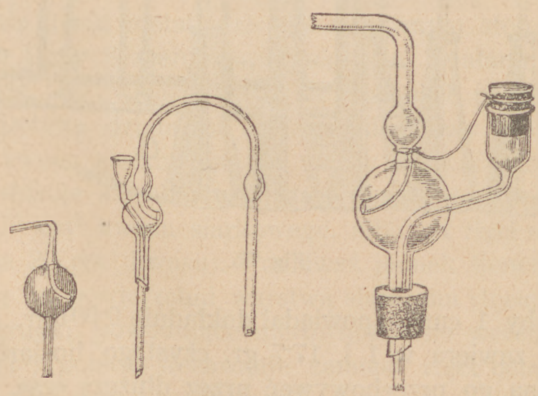


Fig. 54.

przy destylacji. Miareczkowanie to może być wykonane $\frac{n}{7}$ ługiem sodowym lub potasowym i z pomocą wskaźnika, jak lak-

[1]) Fig. 54. przedstawia różne typy nasadek uniemożliwiających przepryskiwanie wrzącego płynu do odbieralnika.

mus, kongo lub oranż metylowy. Kjeldahl jednak poleca stosowanie metody jodometrycznej, zwłaszcza gdy chodzi o wykonywanie licznych oznaczeń. Jodometryczna metoda polega na tem, że kwas siarkowy wydziela z mieszaniny jodku potasowego i jodanu potasowego jod w myśl równania:

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3I_2\,,$$

a wytworzony jod oznacza się, miareczkując tiosiarczanem sodowym o znanej sile. Tiosiarczan sodowy powinien mieć takie

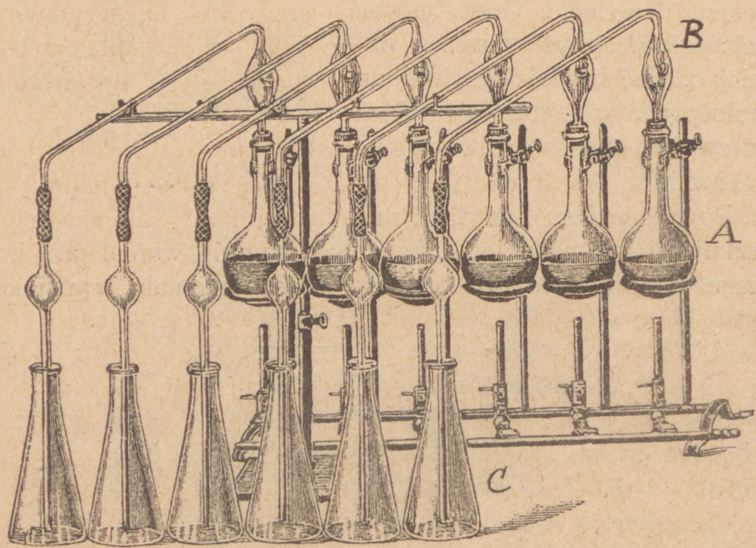


Fig. 55.

stężenie, aby 1 cm^3 odpowiadał dokładnie 0·001 gr. azotu. Roztwór taki zawiera w 1 l. 17·7 gr. czystego tiosiarczanu sodowego. Można go przechowywać przez dłuższy czas, o ile użyta sól była całkiem czysta i o ile wykluczony jest do niego dostęp bezwodnika węglowego, powietrza i światła. Przechowywuje się długo we flaszce pokrytej z zewnątrz czarnym lakierem, do której powietrze ma przystęp tylko przez rurkę wypełnioną wapnem sodowem. Dolny otwór flaszki komunikuje się z biuretą (Por. też str. 143 fig. 35).

Roztwór tiosiarczanu nastawia się najlepiej na siarczan

amonowy, który oczyszcza się przez kilkakrotną krystalizację i suszy w próżni nad kwasem siarkowym. 1 gr. tej soli, zawierającej 21·21 mg azotu rozpuszcza się w 100 cm³ wody, zadaje ługiem sodowym, destyluje a wydzielony amonjak chwyta w pewnej odmierzonej ilości $\frac{n}{7}$ kwasu siarkowego, a następnie jak wyżej opisano, miareczkuje tiosiarczanem sodowym. Zaraz potem wykonywa się eksperyment t. zw. ślepy, stosując taką samą ilość wody, ługu sodowego i $\frac{n}{7}$ kwasu siarkowego. Stężenie roztworu tiosiarczanu sodowego powinno być takie, aby ilość cm³, zużytych przy miareczkowaniu kwasu, ktory wchłonął amonjak, była o 21·21 cm³ mniejsza niż w eksperymencie „ślepym“. Gdyby płyn tym warunkom nie odpowiadał, rozcieńcza się go odpowiednio wodą lub dodaje stałego tiosiarczanu sodowego.

Oprócz wyżej opisanego wykonania metody Kjeldahla, spotykamy w literaturze cały szereg modyfikacyj mniej lub więcej udatnych, których tutaj nie uwzględnimy. Natomiast słów kilka poświęcimy jeszcze t. zw. katalizatorom, w reakcji Kjeldahla stosowanym. Na dobroczynne działanie soli metalowych w tym przypadku zwrócił uwagę po raz pierwszy Wilfahrt[1]); nie wszystkie tlenki metali działają w równym stopniu, a najlepiej działa HgO. Stwierdził przytem, że działanie jest tem korzystniejsze, im więcej tlenku się rozpuści podczas reakcji w kwasie. Dobrze działa też tlenek miedziowy lub siarczan; na 20 cm³ kwasu siarkowego nie należy używać więcej jak 0·1 CuO. Rtęć stosuje się albo w postaci tlenku rtęciowego 0·3 do 0·4 gr. na 20 cm³ kwasu siarkowego, albo też rtęci metalicznej (1 kropla na 20 cm³ kwasu). Ponieważ jednak tlenek rtęciowy pokrywa się na powierzchni warstwą siarczanu rtęciowego, wytwarzając grudki, powodujące nierównomierne wrzenie kwasu, Salkowski[2]) poleca stosowanie zamiast rtęci octanu rtęciowego (5—6 cm³ roztworu 10%-go). Andersen nie podziela tego zdania; według niego rozcieńczenie kwasu przez stosowanie roztworu wodnego octanu rtęciowego często uniemożliwia ilościowe spalenie organicznych ciał. Stosowanie rtęci jako katalizatora powoduje zresztą także pewną niedogodność; w pły-

[1]) Z. f. analyt. Chem. 24, 455 (1885).
[2]) Z. f. physiol. Chem. 57, 523 (1908).

nie wytwarzają się mianowicie kompleksowe połączenia amonjakalno-rtęciowe, które pod wpływem wrzącego roztworu KOH lub NaOH nie ulegają zupełnemu rozłożeniu. Wilfarth poleca skutkiem tego po dodaniu do płynu KOH lub NaOH dodatek pewnej ilości siarczku sodowego. Na skutek tego rtęć strąca się w postaci siarczku rtęciowego, a ilościowemu wydzieleniu amonjaku nic nie stoi na przeszkodzie. Ponieważ roztwory siarczku sodowego lub potasowego przechowuje się tylko przez czas krótki, Neuberg[1]) poleca stosować zamiast siarczków handlowy krystaliczny $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, który zawsze jest wolny od azotu.

Przeciwko stosowaniu platynowych połączeń przemawia szereg autorów. Natomiast dobrze działa jednoczesne stosowanie soli miedziowych i rtęciowych, jak to zaproponował Arnold[2]) lub jeszcze lepiej jednej z tych soli lub tlenków wraz z siarczanem potasowym, na dobre działanie którego (przez podniesienie temperatury wrzącego płynu) wskazał poraz pierwszy Gunning[3]). Według ostatnio wspomnianej modyfikacji można otrzymać dokładnie wyniki przy spaleniu akrydynowych, chinolinowych, pirydynowych, i piperydynowych pochodnych, które starą metodą Kjeldahla analizować się nie dały.

Szczegóły modyfikacji podanej przez Gunninga są następujące: ciało analizowane zadaje się 20 cm^3 kw. siarkowego stężonego i 20 gr. siarczanu potasowego + 0·5 gr. CuO i gotuje najmniej w ciągu 3 godzin. Ponieważ w pierwszych stadjach ogrzewania zwykle płyn silnie się pieni, więc jest wskazane, aby z początku ogrzewać z dodatkiem CuO i $^1/_4$ części siarczanu potasowego, a dopiero po 10—15 minutach dodać resztę siarczanu potasowego. Utlenienia dodatkowego nadmanganianem potasowym w tym przypadku stosować nie potrzeba. Płyn ochłodzony do 30—40° można następnie rozcieńczyć wodą i postępować jak opisano poprzednio.

Według Gunninga-Arnolda postępuje się jak następuje: Substancję ogrzewa się z 20 cm^3 kwasu siarczanego stężonego, 0·5 CuO, 1 gr. HgO i 20 gr. siarczanu potasowego. Siarczan

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 2, 214 (1908).
[2]) Z. f. analyt. Ch. 25, 581 (1886).
[3]) Tamże, 28, 188 (1889).

potasowy i w tym przypadku daje się w dwu dawkach. Przy destylacji dodaje się oprócz NaOH lub KOH, siarczku sodowego lub tiosiarczanu sodowego.

Azotany i nitrozwiązki nie dają pewnych wyników zapomocą metody Kjeldahla, albowiem część ich nie ulega redukcji na amonjak. Zwłaszcza przy spaleniu moczu zawierającego azotany lub nitrozwiązki, otrzymane wyniki są zbyt niskie gdyż tlenki azotu, wydzielające się z tych związków pod wpływem kwasu siarkowego, rozkładają mocznik z wydzieleniem azotu, który wydziela się z płynu. Według Bardacha[1]) można jednak otrzymać dobre rezultaty, postępując w sposób następujący: w kolbie Kjeldahlowskiej o pojemności 500 cm^3 umieszcza się 10 cm^3 moczu zawierającego azotany, 0·3 gr. drutu glinowego, 20 cm^3 wody. Po dodaniu 5 cm^3 ługu sodowego (d = 1·34) zatyka się kolbę natychmiast korkiem gumowym, przez który przechodzi rurka szklanna, stojąca w związku z aparatem absorbcyjnym, wypełnionym $\frac{n}{10}$ kwasem siarkowym. Przez drugi otwór korka gumowego przechodzi na dno kolby druga rurka szklanna, stojąca w związku z gazometrem wypełnionym powietrzem. Całość pozostawia się naprzód na $^3/_4$ godziny w spokoju, przyczem zachodzi reakcja pomiędzy glinem a ługiem, mająca w następstwie wydzielenie wodoru, który redukuje azotany na amonjak. Redukcję tę przyspiesza się następnie ogrzewając przez 5 minut na małym płomyku. Po ustaniu wydzielania się wodoru przepuszcza się przez kolbę i absorbcyjne naczynie prąd powietrza w ciągu $^3/_4$ godziny. Następnie usuwa się korek gumowy wraz z rurką, którą się spłókuje małą ilością wody, dodaje bardzo ostrożnie 30 cm^3 stężonego kwasu siarkowego, ogrzewa aż do wytworzenia płynu bezbarwnego, a wreszcie dodaje nadmanganianu potasowego, jak wyżej opisano. Oznaczenie w tym płynie utworzonego amonjaku uskutecznia się w zwykły sposób według Kjeldahla.

---

[1]) Z. f. analyt. Ch. 36, 776 (1898).

A) Związki azotowe szeregu alifatycznego.

I. Aminy moczu.

α) Metylamin $CH_3 . NH_2$.

Metylamin wykryto w moczu chorych tyfusowych. Jest to płyn pachnący amonjakalnie, łatwo rozpuszczalny w wodzie, dający roztwór reagujący alkalicznie. Z kwasami tworzy sole podobne do soli amonowych. Charakterystyczny jest związek trudno rozpuszczalny $(NH_3 . CH_3)_2PtCl_6$. Z odczynnikiem Nesslera metylamin daje osad nierozpuszczalny w wodzie i w nadmiarze odczynnika.

Wykrywanie i ilościowe oznaczenie metylaminu uskutecznia się według Erdmanna[1]) w sposób następujący: mocz poddaje się destylacji w sposób opisany w rozdziale o amonjaku moczu, przyczem ulatnia się obok NH_3, metylamin, które oznacza się przez miareczkowanie. Do destylacji należy użyć tyle moczu, aby w destylacie znajdowało się około 30 mg azotu. Obojętny roztwór mieszaniny obu zasad umieszcza się w kolbce o pojemności 500 cm^3 i dodaje 5—10 cm^3 mieszaniny, składającej się z 20% NaOH i 30% Na_2CO_3. Kolbę wypełnia się wodą i dodaje 0·1 gr. żółtego tlenku rtęciowego na każde 1·4 mg azotu. Mieszaninę kłóci się w ciemności w ciągu godziny, a potem pozostawia w spokoju na 12 godzin. Tlenek rtęciowy nie zaabsorbuje metylaminu lecz tylko amonjak. Następnie sączy się i destyluje 250 cm^3 przesączu. Zmiareczkowanie destylatu da nam ilość metylaminu.

Do wykrycia metylaminu poleca Folin[2]) następującą metodę: przekrop, uzyskany przy oznaczeniu amonjaku w moczu, zakwasza się słabo i odparowuje do 50 cm^3; dalsze odparowanie odbywa się w kolbce Kjeldahla do 5—10 cm^3. Pozostałość zadaje się 25 cm^3 nasyconego roztworu alkoholowego węglanu potasowego oraz kilkoma kroplami chloroformu i następnie słabo gotuje. W razie obecności metylaminu zauważyć się da wstrętny zapach izonitrylu.

---

[1]) Jour. of. biol Chemistry 8, 41 (1910).
[2]) Journ. of biol. Chemistry 3, 83 (1907).

β) Trójmetylamin $(CH_3)_3N$.

Obecność trójmetylaminu w moczu stwierdził w r. 1855, Dessaignes[1]). Według Filippiego[2]) produkcja dzienna wynosi 16—79 mg. Nowsze prace, zwłaszcza wykonana przez Takedę[3]) zdaje się udowadniać, że mocz wolnego trójmetylaminu nie zawiera, a tylko ciało, które łatwo ulega rozkładowi z wydzieleniem trójmetylaminu.

Trójmetyloamin odznacza się charakterystycznym zapachem przypominającym spermę śledziową. W niskich temperaturach jest płynem wrzącym w temp. 3·2—3·8^0, łatwo rozpuszcza się w wodzie, dając płyn alkaliczny; w alkoholu i eterze również rozpuszcza się łatwo. Z kwasami daje sole łatwo rozpuszczalne w wodzie. Charakterystyczny jest związek $[(CH_3)_3N]_2H_2PtCl_6$, krystalizujący się w pomarańczowych kryształkach o p. t. 242—243^0. Z odczynnikiem Nesslera daje osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

Wykrycie trójmetyloaminu w moczu uskutecznia się według Takedy w sposób następujący: 1 litr moczu zadaje się 400 cm^3 mleka wapiennego lub 8·10 gr. tlenku magnezowego i 100 cm^3 alkoholu i destyluje w próżni w temp. nieprzekraczającej 40^0. Destylat chwyta się w nadmiarze kwasu solnego, rozdzielonego na kilka z sobą połączonych aparatów absorbcyjnych. Po ukończeniu destylacji odparowywa się destylat starannie, a pozostałość ekstrahuje alkoholem. Alkoholowy wyciąg odparowywa się również do suchości, a pozostałość ponownie wyciąga alkoholem. Pozostałość uzyskana zawiera chlorowodorek trojmetylaminu obok bardzo małych ilości chlorku amonowego; rozpuszcza się ją w kropli kwasu solnego i dodaje 30$^0/_0$-go wodnego roztworn chlorku złotowego. Osad ewentualnie powstający będzie wskazówką obecności trójmetylaminu, gdyż mocz nie zawiera innych zasad, któreby analogicznie się zachowywały.

Ilościowe oznaczenie trójmetylaminu według Fillipiego[4]) opiera się na tej zasadzie, że amonjak, pierwszo-

---

[1]) C. r. 43, 433 (1907).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 49, 433 (1906).
[3]) Archiv f. d. ges. Physiol. 129. 82 (1909).
[4]) Z. f. physiol. Ch. 49, 433 (1906).

i drugorzędne aminy ulegają zupełnemu rozkładowi pod wpływem podbrominu sodowego, podczas gdy trójmetyloamin nie ulega zmianie, o ile działanie odczynnika nie trwa zbyt długo. Operuje się w aparacie skonstruowanym całkowicie ze szkła; korki i połączenia gumowe należy wykluczyć ze względu na pary bromu, które wydzielają się przy rozkładzie kwasami nadmiaru użytego podbrominu.

Aparat składa się z kolbki destylacyjnej pojemności 300 cm^3, zaopatrzonej dobrze doszlifowanym korkiem szklannym, przez który przechodzi rurka małego rozdzielacza (50—60 cm^3) i rurka prowadząca pod kątem rozwartym do chłodnicy. Ta ostatnia stoi hermetycznie ściśle w związku z kolbą Erlenmayera (500—600 cm^3), ta zaś znowu z rurką absorbcyjną Peligota.

Destylacja moczu wykonywa się jak wyżej podano. Kwaśny płyn odbieralnika i rurki Peligota odparowuje się na kąpieli wodnej do sucha. Pozostałość rozciera się na parownicy i ekstrahuje kilkakrotnie małemi ilościami alkoholu; za każdym razem filtruje się ekstrakt do głębokiej parowniczki. Wreszcie odparowuje się na kąpieli wodnej, bacząc, aby alkohol nie dochodził do wrzenia. Pozostałość ekstrahuje się ponownie absolutnym alkoholem, sączy, odparowuje i powtarza tę operację jeszcze dwa razy. W ten sposób można oddzielić prawie w zupełności chlorek amonowy, bardzo trudno w alkoholu rozpuszczalny. Produkt ostatecznie uzyskany rozpuszcza się w kilku centymetrach kub. wody i umieszcza w kolbce wyżej opisanego aparatu destylacyjnego. Rurkę Peligota i kolbkę Erlenmayerowską wypełnia się 15—20 cm^3 rozcieńczonego kw. solnego. Z rozdzielacza dopuszcza się 25 cm^3 roztworu podbrominu (25 cm^3 bromu i 500 cm^3 20%-go roztworu KOH) kroplami; nastąpi przytem silna reakcja. Podbrominu dodaje się tak długo, aż płyn uzyska zabarwienie żółte. Nadmiar zaś podbrominu usuwa się, dodając około 20 cm^3 kwasu solnego o ciężarze wł. 1·19, w każdym razie taką samą objętość, jakiej użyto roztworu podbrominu. Pod wpływem wydzielonego bromu roztwór zabarwi się na czerwono-brunatno. Usuwa się go przez destylację, przyczem objętość w kolbie zmniejszy się do połowy. Przekrop usuwa się z odbieralnika i natychmiast odparowywa na kąpieli wodnej do sucha. Teraz dodaje się do od-

bieralnika i rurki Peligota ponownie 10—15 cm^3 rozcieńczonego kwasu solnego, a do kolbki destylacyjnej 30%-go roztworu KOH w takiej ilości, jak poprzednio użyto kwasu solnego i destyluje na nowo. Wodę wyparowaną uzupełnia się dopływem świeżej z rozdzielacza. Oddestylować należy około 300 cm^3. Z chwilą, gdy krople płynu odpływające z chłodnicy przestaną dawać odczyn alkaliczny, przerywa się destylację, zlewa zawartość odbieralnika i rurki Peligota do parowniczki, w której odparowano przekrop zawierający brom i koncentruje do kilku kubicznych centymetrów. W międzyczasie daje się znów do odbieralnika i rurki Peligota 25 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl, a pozostałość uzyskaną przy odparowaniu umieszcza w kolbce destylacyjnej, dodaje 56 cm^3 10%-go roztworu KOH i destyluje. Trójmetylamin absorbuje się przez $\frac{n}{10}$ kwas solny. Kwas solny, niezużyty przez trójmetylamin, miareczuje się $\frac{n}{10}$ ługiem i otrzymuje się w ten sposób dane do obliczenia zawartości trójmetylaminu.

II. Zasady czwartorzędne moczu.

Cholina (wodzian hydroksyetylotrójmetylaminu).

Budowa tej zasady, stanowiącej ważny składnik lecytynów, jest

$$N \begin{cases} (CH_3)_3 \\ CH_2 . CH_2 . OH. \\ OH \end{cases}$$

Cholina pojawia się, według spostrzeżeń Marino-Zuco i Dutto[1]) w moczu chorych na *Morbus Addisonii.* Jestto ciało syropowate, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Odczyn ma silnie alkaliczny. Z pośród połączeń choliny na uwagę zasługują: $C_5H_{14}NOCl . 6HgCl_2$ wytwarza się przy działaniu nasyconego roztworu chlorku rtęciowego na obojętny roztwór chlorku choliny. $(C_5H_{14}NOCl)_2 . CdCl_2$ krystalizuje w białych igiełkach, rozpuszczalnych w wodzie, trudno w alkoholu, nierozpuszczalnych w eterze. $(C_5H_{14}NOCl)_2$

---

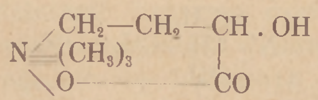
[1]) Malys Jahresber. d. Tierchemie. 22, 548 (1892).

$PtCl_4$, łatwo rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu absolutnym i eterze, kryształy pomarańczowo-żółte. Wolna zasada rozkłada się na trójmetylamin i glikol przy ogrzewaniu, ten sam rozkład powoduje wodzian barowy i potasowy.

Wyosobnienie choliny z moczu nie jest zadaniem łatwem. Mocz zakwaszony odparowuje się do sucha w próżni, a pozostałość ekstrahuje absolutnym alkoholem. Alkoholowy roztwór zadaje się alkoholowym roztworem sublimatu, osad zbiera się na sączku, przemywa alkoholem, rozpuszcza w gorącej wodzie i rozkłada siarkowodorem. Przesącz od HgS odparowuje się w próżni, rozpuszcza w abs. alkoholu, filtruje i strąca alkoholowym roztworem chlorku platynowego. Wytworzoną sól analizuje się następnie w celu identyfikacji.

2. Nowaina.

Ciało zwane nowainą wyosobnił Kutscher[1]) z ekstraktów mięsnych Liebiga, a potem w moczu psów karmionych takimi ektraktami. W moczu ludzkim dotychczas go nie znaleziono, Kutscher[2]) przypuszcza jednak, że nowaina jest identyczna z zasadą $C_7H_{17}NO_3$, którą wyosobnił z moczu Dąbrowski[3]). Krimberg[4]) wreszcie twierdzi, że nowaina jest identyczna z karnityną, wyosobnioną z ekstraktów mięsnych, której budowa odpowiada wzorowi następującemu:



Pod wpływem $Ba(OH)_2$ nowaina rozkłada się na trójmetylamin, kwas bursztynowy i prawdopodobnie na kwas krotonowy.

Roztwór chlorowodorku zasady strąca się roztworem jodku potasowo-bizmutawego, dając czerwone igły, trudno rozpuszczalne w wodzie. $C_7H_{18}NO_2Cl . AuCl_3$ krystalizuje się w dwu postaciach, w pryzmach czerwono-żołtych i blaszkach jasno-

---

[1]) Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. **10**, 533 (1905); **11**, 583 (1909).
[2]) Z. f. physiol. Ch. **51**, 461 (1907).
[3]) Archives polonaises de biologie et de médecine **1903**.
[4]) Z. f. physiol. Ch. **55**, 465 (1908).

żółtych. $(C_7H_{18}NO_2 . Cl)_2 PtCl_4$ krystalizuje się w wodzie w postaci igiełek.

3. Reduktonowaina.

Zasadę tę o wzorze $C_7H_{17}NO_2$ wyosobnił Kutscher[1]) z moczu kobiecego. Pod wpływem $Ba(OH)_2$ rozkłada się, dając trójmetylamin.

Sól złotowa reduktonowainy rozpuszcza się w wodzie trudno. Krystalizuje się ją z wody zakwaszonej kwasem solnym, przyczem wypada naprzód w postaci oleju, który po pewnym czasie zestala się krystalicznie; p. t. 155—160°.

4. Oblityna $C_{18}H_{38}N_2O_5$

znajduje się także w ekstrakcie mięsnym. W moczu ludzkim dotychczas jej nie znaleziono. Pod wpływem bakteryj oblityna przemienia się w nowainę.

II. Dwuaminy moczu.

α) Czterometyleno-dwuamin (putrescyna)

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 = C_4H_{12}N_2.$$

Czterometylenodwuamin spotyka się w moczu przy cystynurji[2]). Jest to ciało krystaliczne o p. t. 23—24°. Wre w 158 do 160°, posiada własności silnie zasadowe, sole są łatwo w wodzie rozpuszczalne. Chlorowodorek $C_4H_{12}N_2 . 2HCl$ krystalizuje się łatwo w alkoholu 85%-owym. Sól $C_4H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ krystalizuje się w żółtych igłach. Pikrynian $C_4H_{12}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ rozpuszcza się w wodzie trudno i krystalizuje się w szerokich żółto-zielonych igłach. Związek benzoilowy $C_4H_8(NH.COC_6H_5)_2$ krystalizuje się w długich, bezbarwnych igłach, nierozpuszczalnych w wodzie, łatwo rozpuszczalnych w alkoholu. Z alkoholowych roztworów strąca eter pierwotny związek. Przy suchej

[1]) Z. f. physiol. Ch. 51, 469 (1907).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 2749, 2938 (1888).

destylacji daje chlorowodorek czterometylenodwuaminu: amonjak, chlorowodór i pyrrolidynę.

β) Pięciometylenodwuamin (kadaweryna)

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 = C_5H_{14}N_2.$$

Zasada ta występuje obok poprzedniej w moczu, a także kale, chorych na cystynurję[1]).

Kadaweryna przedstawia w temp. zwykłej olej, wrzący w temp. 175—178°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, trudniej w eterze. Chlorowodorek $C_5H_{14}N_2 . 2HCl$ rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu. Sól $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 4HgCl_2$ krystalizuje się w igłach o p. t. 214—216°. Sól $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ krystalizuje się w wodzie w pomarańczowych igłach, topiących się w 215°. $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3$ krystalizuje się w igłach lub sześcianach o p. t. 186—188°. Związek z kwasem pikrynowym $C_5H_{14}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystalizuje się w żółtych igłach o p. t. 221°.

Dwubenzoilokadaweryna $C_5H_{10}(NH . COC_6H_5)_2$ rozpuszcza się łatwo w alkoholu, trudno w eterze, nie rozpuszcza się w wodzie. Z roztworu alkoholowego nie strąca się przez eter, w odróżnieniu od dwubenzoiloputrescyny. Chlorowodorek daje przy suchej destylacji amonjak, chlorowodór i piperydynę.

Wykrycie czterometylenodwuaminu i pięciometylenodwuaminu w moczu.

1. Metoda Udránszky'ego i Baumanna[2]). 100 cm moczu zadaje się 200 cm³ 10% ługu sodowego i 20—25 cm³ świeżo destylowanego chlorku benzoilowego i kłóci tak długo, jak czuć się daje zapach chlorku benzoilu. Osad wytworzony zawiera obok strąconych fosforanów i związków benzoilowych węglowodanów, połączenia benzoilowe obu dwuaminów. W celu uzyskania możliwie zupełnego benzoilowania poleca się ponowny dodatek 10 gr. chlorku benzoilu i kłócenie płynu aż do zni-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 13. 562 (1889).

[2]) Z. f. physiol Ch. 13, 562 (1889).

knięcia zapachu tego ostatniego. Osad następnie się odsącza i przepłókuje wodą. Główna część benzoilowych połączeń dwuaminów znajduje się w osadzie, część natomiast przejdzie do przesączu, albowiem rozpuszczalność tych związków w wodzie zmienia się w zależności od obecności rozpuszczalnych soli mineralnych. Przerabia się dlatego zarówno osad, jak i przesącz otrzymany.

a) Przesącz zakwasza się silnie kwasem siarkowym, który spowoduje wydzielenie się znacznych ilości kwasu benzoesowego i ekstrahuje trzykrotnie równą objętością eteru, który rozpuści w sobie kwas benzoesowy i benzoilowe pochodne dwuaminów, których rozpuszczalność w eterze powiększa się na skutek obecności kwasu benzoesowego. Eterowy wyciąg odparowywa się, a pozostałość alkalizuje ługiem sodowym i pozostawia krystalizacji. Po 24 godzinach odsącza się kryształy i przemywa zimną wodą. W celu dalszego oczyszczania benzoilowych połączeń dwuaminów rozpuszcza się je w ciepłym alkoholu i strąca wodą.

b) Osad ekstrahuje się ciepłym alkoholem, a przesącz, który zwykle ma zabarwienie brunatnawe, koncentruje i zadaje 30-krotną ilością wody. Płyn mętnieje, a po dłuższem staniu wydzielają się kryształki benzoilodwuaminów, które się odsącza po kilku dniach. Zwykle ma się do czynienia z pochodnemi benzoilowemi obu dwuaminów, które rozdziela się w sposób następujący. Kryształki rozpuszcza się w możliwie małej ilości alkoholu i wlewa roztwór do 20-krotnej ilości eteru; wkrótce zauważyć się da krystalizacją, która przyspiesza się mieszaniem płynu i oziębianiem. Uzyskane kryształy przedstawiają prawie czysty dwubenzoiloczterometylenodwuamin, a przesącz daje po odparowaniu prawie czysty benzoilopięciometylenodwuamin. Każdy z tych produktów można oczyszczać dalej przez strącenie roztworów alkoholowych wodą.

2. Metoda Loewy'ego i Neuberga[1]). 3 litry moczu sączy się, zakwasza słabo kwasem siarkowym i strąca kwasem fosforowolframowym. Odsączony i przemyty osad rozkłada się wodzianem barowym, a z przesączu usuwa się bar działaniem

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 43, 352, 356 (1904).

bezwodnika węglowego. Przesącz od $BaCO_3$ koncentruje się, dodaje nieco NaOH, a następnie kroplami izocyjanianu fenilowego i gwałtownie kłóci; oba dwuaminy łączą się z izocyjanianem wytwarzając ciała:

$$C_4H_8(NH \,.\, CO \,.\, NHC_6H_5)_2 \text{ (p. t. } 240^{\circ}) \text{ i}$$
$$C_5H_{10}(NH \,.\, CO \,.\, NH \,.\, C_6H_5)_2 \text{ (p. t. } 207-209^{\circ})$$

trudno rozpuszczalne. Każda kropla odczynnika powoduje powstawanie osadu. Z chwilą gdy dalsze krople efektu tego nie mają, sączy się płyn i osad dokładnie przemywa wodą, a następnie alkoholem w celu usunięcia ewent. utworzonego dwufenilo-mocznika. Pozostały osad rozpuszcza się wreszcie w pirydynie i strąca wodą. Zwykle otrzymuje się mieszaninę obu pochodnych. W celu rozdzielenia ich, rozpuszcza się ponownie w pirydynie, tworząc nasycony roztwór, i dodaje bezwodnego acetonu; strąci się przytem natychmiast pochodna czterometylenodwuaminu, podczas gdy pochodna pięciometylenodwuaminu wydziela się dopiero po dłuższym czasie. Manipulację tę powtarza się jeszcze dwukrotnie i sprawdza czystość otrzymanych preparatów przez oznaczanie punktów topliwości.

Obie powyżej opisane metody mogą być też użyte do ilościowego oznaczenia obu zasad. W pierwszym przypadku waży się benzoilowe związki, w drugim feniloizocyjaniany.

III. Pochodne guanidynowe moczu.

α) Metyloguanidyna.

$$C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH \,.\, CH_3 \end{cases} = C_2H_7N_3.$$

Metyloguanidynę spotyka się stale w moczach normalnych człowieka, psa i konia [1]). Należy do silnych zasad. Chlorowodorek jest ciałem bardzo hygroskopijnem. Azotan krystalizuje się w tafelkach rombowych, trudno rozpuszczalnych w zimnej

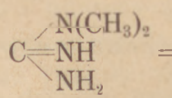
[1]) Achelis, Centralbl. f. Physiol. 20, 455 (1906); Z. f. physiol. Ch. 50, 10 (1906).

wodzie. Sól złotowa $C_2H_7N_3$. HCl . $AuCl_3$ krystalizuje się w rombach łatwo rozpuszczalnych w eterze, trudno w wodzie i alkoholu. Chloroplatynian $C_2H_7N_3$. ${}_2HCl$. $PtCl_4$ tworzy jednoskośne kryształki, rozpuszczalne w 7 częściach wody w temp. 18—19°. Pikrynian

$$C_2H_7N_3 \,.\, C_6H_2(NO_2)_3 \,.\, OH$$

rozpuszcza się w wodzie bardzo trudno. Z kw. fosforomolibdenowym daje żółty krystaliczny osad, z jodkiem potasowo-bizmutawym ceglasto-czerwony proszek. Strąca się przez kwas fosforowolframowy, azotan srebrowy i wodę barową.

β) Dwumetyloguanidyna.

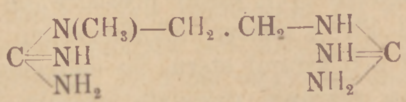
 $= C_3H_9N_3$.

Nie spotkano jej dotychczas w moczu ludzkim. Sól

$$C_3H_9N_3 \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

krystalizuje się w szerokich taflach o p. topl. 144°. Pikrynian $C_3H_9N_3$. $C_6H_2(NO_2)_3$. OH tworzy małe, zaostrzone igły; p. t. 224°.

γ) Witjatyna.



Znajduje się według Kutschera[1]) w moczu. Sól

$$C_5H_{14}N_6 \,.\, 2HCl \,.\, 2AuCl_3$$

krystalizuje się w wodzie zakwaszonej kwasem solnym w żółto-czerwonych blaszkach i płytach o p. t. 167°[2]).

---

[1]) Kutscher, Z. f. physiol. Ch. 51, 462 (1907).
[2]) Por. też Engeland, Z. f. physiol. Ch. 57, 53 (1908).

IV. Zasady nieznanej konstytucji

Oprócz powyższych ciał, znaleziono w moczu szereg zasad, których budowa dotychczas nie została wyświetlona, mianowicie: *a)* mingine[1] ($C_{13}H_{15}N_2O_2$?), *b)* ginezynę[2] ($C_{19}H_{23}N_3O_2$), *c)* kinozynę[3] ($C_{13}H_{24}N_4O_4$) i zasady bezimienne *d)* $C_2H_8N_2O$[4]) i *e)* $C_5H_7NO_6$[5]). Pierwsze trzy spotyka się w małych ilościach w moczach normalnych, ostatnie dwie w anormalnych. Zasadę $C_2H_8N_2O$ wyosobnił Baumstark z moczu kobiety chorej na żółtaczkę, a zasadę $C_5H_7NO_6$ Ewald i Jacobsohn z moczu chorego na *Morbus Addissonii.* O wyosobnieniu tych zasad z moczu metodą Briegera mówimy niżej.

f) Zasady rozpuszczalne w eterze.

Mocze anormalne, zwłaszcza chorych na chorobę zakaźną, zawierają zasady dające się wyciągnąć z alkalicznych moczów zapomocą eteru. Natury chemicznej tych zasad nie poznano. Badali je głównie Griffiths[6]) i Albu[7]). Ostatnio wspomniany autor badał mocze chorych na błonicę, płonicę, zapalenie płuc i t. d. i mógł podobnie jak Griffiths wyosobnić zasadę o własnościach trujących, lecz w tak małych ilościach, że dokładniejsze jej zbadanie okazało się niemożliwe.

Do wyosobnienia tych zasad posługiwano się metodą następującą: 8—10 litrów moczu alkalizuje się silnie węglanem sodowym i kłóci z 5 litrami eteru. Po oddzieleniu obu płynów zadaje się wyciąg eterowy dziesiątą częścią 5%-go wodnego roztworu kwasu winnego, na skutek czego zasady wytwarzają w wodzie rozpuszczalne winiany. Po usunięciu eteru wydziela

[1]) Kutscher, Z. f. physiol. Ch. **51**, 458 (1907(.
[2]) Kutscher i Lohmann, Z. f. physiol. Ch. **49**, 85 (1806).
[3]) Tenże, tamże **49**, 86 (1906).
[4]) Baumstark, Ann. d. Ch. u. Pharmazie **173**, 342 (1874).
[5]) Ewald i Jacobson, Berl. klin. Wochenschr. 31, 29 (1894).
[6]) C. r. **113**, 656 (1891), **114**, 496 **15**, 185, 667, 688 (1892) **116**, 1205, **117**, 744 (1893), **118**, 1350 (1894) **120**, 1128 (1895). Chem. News **61**, 87 **70**, 199.
[7]) Berl. klin. Wochenschr. **31**, 8 1081.

się zasady przez działanie węglanu sodowego w stanie wolnym i ponownie ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru uzyskuje się zasadę w stanie krystalicznym, którą oczyszcza się przez krystalizację w wodzie lub eterze.

Metody wyosabniania poszczególnych zasad.

W celu wyosobnienia poszczególnych wyżej opisanych zasad ze skomplikowanych mieszanin, opracowano kilka metod analitycznych, które nie dają wprawdzie absolutnie pewnych wyników we wszystkich przypadkach, ale przecież mogą uchodzić za wzór i wytyczną.

1. Metoda L. Briegera[1]). 10 litrów moczu zakwasza się kwasem solnym i odparowuje w niskiej ciepłocie do syropu. Dodaje się absolutnego alkoholu, sączy, a przesącz znów odparowywa. Pozostałość traktuje się ponownie małą ilością absolutnego alkoholu, sączy w razie potrzeby i dodaje alkoholowego roztworu sublimatu tak długo, jak powstaje osad; płyn nasyca się następnie w zupełności chlorkiem rtęciowym sproszkowanym, słabo ogrzewając. Całość pozostawia się na 12 godzin w spokoju i sączy, a osad przemywa nasyconym alkoholowym roztworem chlorku rtęciowego. Następnie rozpuszcza się osad w gorącej wodzie i traktuje siarkowodorem, odsącza HgS, a przesącz odparowywa do sucha. Otrzymuje się w ten sposób chlorowodorki zasad, które przemienia się w dobrze krystalizujące się połączenia złotowe lub platynowe. Metoda ta nie ma ogólnego zastosowania, gdyż nie wszystkie zasady ulegają strąceniu przez $HgCl_2$. Lepsze wyniki daje metoda następująca.

2. Metoda Kutschera i Lohmanna[2]). 10 litrów moczu sączy się pod ciśnieniem przez ziemię okrzemkową, a przesącz zadaje się taką ilością HCl, aby płyn zawierał 3°/₀ wolnego kwasu solnego, poczem strąca się płyn kwasem fosforowolframowym; próbkę płynu sączy się i bada, czy dalszy dodatek odczynnika nie spowoduje strątu. Jeżeli próba wypadnie zadowalniająco, całość pozostawia się w spokoju na godzin

---

[1]) Über Ptomaine. Trzy monografje. Berlin 1885 i 1886.

[2]) Z. f. physiol. Ch. **48**, 1, 422; **49**, 81, 88 (1906); **51**, 457 1907.

48, sączy i przemywa tak długo 5% kwasem siarkowym, jak przesącz daje odczyn chlorowy. Osad zawiesza się następnie w wodzie, zadaje gorącym roztworem $Ba(OH)_2$, przyczem baczyć należy, aby temperatura płynu nie wynosiła nigdy więcej, niż 30°. Utworzoną sól barową kwasu fosforowolframowego usuwa się przez filtrowanie, przemywa trzykrotnie wrzącą wodą, a główny przesącz wraz z popłóczynami uwalnia od nadmiaru $Ba(OH)_2$ przez traktowanie bezwodnikiem węglowym, sączy od utworzonego $BaCO_3$, a przesącz wreszcie koncentruje przez odparowanie do 1 litra. Zgęszczony płyn, zawierający węglany zasad poszukiwanych, zakwasza się wygotowanym, rozcieńczonym kwasem azotowym tak, aby płyn okazał się wobec czerwieni Kongo słabo kwaśnym, przyczem ulega wydzieleniu urochrom. Roztwór zawierający azotany zasad strąca się następnie cząstkowo azotanem srebrowym i wodzianem barowym. Naprzód zadaje się 20% roztworu azotanu srebrowego tak długo, jak powstaje osad, który odsącza się po 12 godzinach i przemywa wodą (osad srebrowy I). Przesącz zadaje się dalszą ilością roztworu 20% azotanu srebrowego, dopóki próbka płynu przeniesiona do nasyconego roztworu wodzianu barowego nie da natychmiast brunatniejącego osadu Ag_2O. Z tą chwilą dodaje się nasyconej wody barowej porcjami; po dodaniu każdej porcji bada się kilka kropli na płytce szklannej kroplą amonjakalnego roztworu srebra [1]). Jeżeli przy zetknięciu obu płynów nie wytworzy się zmętnienie, wówczas można wnosić, że strąceniu uległy takie zasady, które strącają się też przez amonjakalny roztwór srebrowy; odsącza się więc główną porcję osadu i przemywa go (osad srebrowy II). Przesącz zadaje się w dalszym ciągu wodą barową tak długo, jak powstaje osad; nadmiaru $Ba(OH)_2$ należy się wystrzegać. Otrzymany osad srebrowy III przemywa się wodą barową, a przesącz przechowywa do dalszego badania (por. niżej).

Osad srebrowy I zawiera zasady purynowe; umieszcza się go w słabym amonjaku, na skutek czego otrzymujemy związki srebrowe (niezawierające reszty kwasu azotowego) zasad pury-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 57, 48 (1908).

nowych, które rozdziela się według metod opisanych w rozdziale o tych zasadach.

Osad srebrowy II zawiera głównie kreatyninę i zasady dające reakcję dwuazową. Rozbiór tego osadu uskutecznia się według Engelanda[1]) w sposób następujący: w celu usunięcia kreatyniny rozciera się osad w zimnej, nasyconej wodzie barowej, na skutek czego znaczna część połączenia srebra z kreatyniną ulega rozkładowi. Część nierozpuszczalną osadu rozpuszcza się znowu w rozcieńczonym kwasie azotowym i strąca przez dodanie sproszkowanego wodzianu barowego. Rozpuszczanie to w HNO_3 i strącenie wodzianem barowym powtarza się jeszcze 2 lub 3 razy. Osad wolny od kreatyniny przemywa się dokładnie wodą, rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie azotowym, a następnie zadaje kroplami amonjaku tak długo, jak płyn daje z amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego zmętnienie. Uzyskany w ten sposób osad zbiera się na sączku, dokładnie przemywa wodą i rozkłada rozcieńczonym, ciepłym kwasem solnym. Utworzony chlorek srebrowy oddziela się przez sączenie, a przesącz odparowuje kilkakrotnie ze stężonym kwasem solnym, pozostałość rozpuszcza w wodzie i płyn odbarwia zapomocą węgla kostnego. Sączy się ponownie i usuwa ewent. obecny bar przez działanie siarczanego kwasu, usuwa $BaSO_4$, poczem po odparowaniu płynu do gęstości syropu i ochłodzeniu pozostałości otrzymuje się krystaliczną masę. Z masy tej można następnie przez działanie kwasu pikrynowego lub lepiej pikrolonowego[1]) otrzymać pikryniany lub pikroloniany, które rozdziela się zapomocą cząstkowej krystalizacji. W ten sposób Engeland wyosobnił raz histydynę, innym razem ciało uważane przez niego za kwas imidazolo-aminooctowy. W razie potrzeby można przy oczyszczaniu otrzymanych związków uciec się jeszcze do związków kadmowych[2])

Osad srebrowy III zawiera reszki kreatyniny, pewne zasady bliżej niezbadane, dające silną reakcję dwuazową, metyloguanidynę ewent. dwumetyloguanidynę. W celu wyosobnienia ostatnio wspomnianych ciał postępuje się według wskazówek Achelisa[3]).

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 57, 48 (1908).

[2]) Por. niżej. [3]) Z. f. physiol. Ch. 50, 10 (1906).

Osad rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, srebro usuwa działaniem siarkowodoru, odsącza Ag_2S, a przesącz uwalnia od H_2S przez odparowanie płynu. Pozostałość uwalnia się po rozpuszczeniu w wodzie od kwasn siarkowego przez działanie wodzianu barowego, nadmiar $Ba(OH)_2$ usuwa się przez CO_2, a przesącz od $BaCO_3$ koncentruje na kąpieli wodnej i zobojętnia rozcieńczonym kwasem siarkowym. Jeżeli próbka tego płynu da osad z kwasem pikrolonowym, w takim razie strąca się tym odczynnikiem cały płyn; jeżeli zaś osadu nie da, w takim razie cały płyn zakwasza się słabo kwasem azotowym i ponownie rozpoczyna rozbiór zapomocą cząstkowego strącania azotanem srebrowym i t. d. W ten sposób można zawsze otrzymać produkty krystaliczne, mianowicie pikrolonian metyloguanidyny lub dwumetyloguanidyny, albo mieszaninę obu pikrolonianów. Metody, zapomocą której możnaby rozdzielić obie te zasady, dotychczas nie znamy.

Przesącz od osadu srebrowego III uwalnia się przez działanie kwasu solnego i siarkowego od Ag i Ba, przesącz od AgCl i $BaSO_4$, traktuje znów kwasem fosforowolframowym. Z osadu uzyskuje się zapomocą działania $Ba(OH)_2$ i CO_2 wolne zasady, a płyn reagujący alkalicznie zakwasza się słabo kwasem solnym i koncentruje na kąpieli wodnej, przyczem uzyskuje się po ochłodzeniu masę krystaliczną. Po ochłodzeniu ekstrahuje się pozostałość absol. alkoholem, roztwór alkoholowy odparownje w niskiej temperaturze, pozostałość znów rozpuszcza w alkoholu, sączy, a płyn odparowuje do sucha. Operację tę powtarza się tak często, jak zauważyć się daje część trudno rozpuszczalna obok łatwo rozpuszczalnej w alkoholu. Główną część w alkoholu trudno rozpuszczalnych ciał stanowią nieorganiczne sole, zasadowe ciała mogą jednak także być obecne. W celu uzyskania tych ostatnich ogrzewa się część trudno rozpuszczalną z absolutnym alkoholem metylowym, który rozpuści wszelkie w grę wchodzące chlorki zasad. W rzeczywistości jednak we frakcji tej dotychczas znaleziono tylko kreatyninę.

Roztwór alkoholowy chlorków strąca się 25%-wym alkoholowym roztworem chlorku platynowego, a po 48 godzinach sączy się osad i przemywa alkoholem. Osad rozpuszcza się w wodzie i strąca platynę siarkowodorem. Przesącz od siarczku platynowego koncentruje się na kąpieli wodnej i traktuje 30%

roztworem chlorku złotowego. Po kilku dniach odsącza się kryształy i rozdziela sole złotowe w sposób następujący: sole złotowe otrzymane z 100 litrów moczu rozpuszcza się we wrzącej wodzie, a roztwór stęża w temp. nieprzewyższającej 70° do 100 cm^3. Po kilku dniach odsącza się wydzielone sole złotowe *(a)*, w przesączu pozostają łatwo rozpuszczalne *(b)*.

Frakcję *(a)* rozpuszcza się w rozcieńczonym gorącym kwasie solnym, koncentruje i wydzielone w gorącym płynie kryształki soli złotowej odsącza. Okazały się one solą złotową wodzianu metylopirydyloamonu. Płyn pokrystaliczny dał przy koncentracji sól złotową ginezyny.

Frakcję *(b)* uwalnia się od złota przez działanie siarkowodoru, a przesącz koncentruje aż do syropu, który pod wpływem absolutnego alkoholu daje trudno rozpuszczalny chlorek minginy. W alkoholu zaś rozpuszczalne chlorki zadaje się nasyconym alkoholowym roztworem sublimatu. Z osadu otrzymanego wydziela się rtęć siarkowodorem, a z przesącza od HgS otrzymuje się z moczu ludzkiego reduktonowainę, a z końskiego γ-metylopirydynę.

Z przesączu wreszcie od osadu rtęciowego otrzymano w analogiczny sposób witjatynę.

3. Engeland[1]) stosuje metodę opartą na strącaniu chlorkiem rtęciowym i octanem sodowym.

a) Strącanie roztworami chlorku rtęciowego i octanem sodowym, nasyconemi w temp. zwyczajnej. 24 litry normalnego moczu ludzkiego zadaje się odczynnikiem tak długo, jak powstaje osad bezpośrednio po dodaniu odczynnika. Po kilkogodzinnem staniu sączy się osad, przemywa go roztworem mieszaniny obu wspomnianych ciał, umieszcza w ciepłym, rozcieńczonym kwasie solnym i ogrzewa przez czas dłuższy na kąpieli wodnej. Większa część osadu rozpuszcza się przytem z barwą ciemno brunatną; część nierozpuszczalną zbiera się na sączku. Przesącz uwalnia się od rtęci działaniem siarkowodoru, odsącza siarczek rtęciowy, przesącz koncentruje na kąpieli wodnej, aż do pojawienia się kryształków, masę ochładza, a uzyskane kryształy wytrawja alkoholem metylowym.

[1]) Z. f. physiol. Ch. 57, 48 (1908).

Nie rozpuszczą się przytem głównie sole nieorganiczne, od których się odsącza, a przesącz odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w gorącej wodzie, odbarwia węglem kostnym, sączy, koncentruje przesącz i wytrawia alkoholem etylowym, przyczem nie ulegnie rozpuszczeniu część składająca się głównie z kreatyniny i chlorku amonowego. Przesącz od tych ostatnich odparowuje się do gęstości syropu, rozpuszcza w małej ilości abs. alkoholu i strąca alkoholowym roztworem chlorku platynowego. Z uzyskanego osadu można było wyosobnić także tylko kreatyninę. Przesącz od strątu platynowego odparowano, pozostałość rozpuszczono w gorącej wodzie, uwolniono od platyny siarkowodorem, a przesącz od siarczku platynowego zadano po odparowaniu chlorkiem złotowym, na skutek czego po dłuższem staniu wykrystalizował się złotowy związek dwumetyloguanidyny.

b) Strącanie po uprzedniej koncentracji i oczyszczeniu zapomocą taniny.

28 litrów moczu odparowano na wolnym ogniu do $^1/_8$ pierwotnej objętości, a następnie strącono 20%-wym roztworem taniny przy słabo kwaśnym odczynie moczu. Uzyskany osad oddzielono od moczu przez dekantację, a płyn uwolniono od nadmiaru taniny wodą barową, bar usunięto przez kwas siarkowy, ten ostatni zaś i resztki taniny działaniem tlenku ołowiawego. Płyn otrzymany miał barwę ciemno-brunatną; zadawano go gorącym nasyconym roztworem chlorku rtęciowego i octanu sodowego tak długo, jak próbka sączonego płynu przestawała dawać z nadmiarem nasyconego roztworu chlorku rtęciowego nawet po dłuższym czasie osad. Osad rtęciowy przerobiono dalej jak pod *a)*, przyczem ekstrakcję alkoholem etylowym powtarzano tak często, aż uzyskano masę łatwo rozpuszczalną w zimnym absolutnym alkoholu, którą następnie rozpuszczono w małej ilości wody i zadano 30%-wym roztworem chlorku złotowego. Otrzymano dość znaczną krystaliczną wydzielinę, która okazała się czystym związkiem złotowym metyloguanidyny

$$C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3.$$

Innych zasad przytem nie zauważono.

c) Bezpośrednie strącenie roztworami nasyco-

nemi w temp. wrzenia chlorku rtęciowego i octanu sodowego.

Około 40 litrów moczu ludzkiego zadawano kolejno roztworem chlorku rtęciowego i octanu sodowego tak długo, dopóki sączona próbka płynu przestała dawać w zwykłej temperaturze nasyconemi roztworami użytych środków strącających osad. Po kilku dniach odsączono osad i przerobiono według przepisu *a)*. Przesącz od osadu nie zawierał kreatyniny.

Uzyskaną, łatwo w alkoholu rozpuszczalną masę, strącono alkoholowym roztworem chlorku platynowego, osad odsączono, przemyto absolutnym alkoholem i rozpuszczono w gorącej wodzie. Po odsączeniu K_2PtCl_6 i $(NH_4)_2PtCl_6$ uwolniono przesącz od platyny działaniem siarkowodoru i odparowano do koncentracji cienkiego syropu. Zadano go 30%-wym roztworem chlorku złotowego i uzyskano stopniowo związek złotowy, prawdopodobnie witjatyny. Z płynu pokrystalicznego uzyskano bardzo łatwo połączenie złotowe składu $C_{15}H_{36}N_8O_{13}$. HCl . $AuCl_4$. Chlorek tej zasady dawał reakcję biuretową i dwuazową, reakcji Millona nie dawał. Ogrzany z wodą bromową najprzód się odbarwiał a potem przemieniał w barwnik winno-czerwony. Należy przypuszczać, że ciało to jest produktem rozkładu ciał białkowych, zawierającym znaczne ilości histydyny.

Przesącz od osadu platynowego odparowano, pozostałość rozpuszczono w gorącej wodzie, strącono platynę siarkowodorem, przesącz od siarczku platynowego odparowano do gęstości syropu i zadano 30%-wym roztworem chlorku złotowego. Po dłuższem staniu płynu w eksykatorze wykrystalizowała się sól złotowa metyloguanidyny.

Płyny pokrystaliczne soli złotowej metyloguanidyny uwolniono od złota siarkowodorem i skoncentrowano. Uzyskany syrop rozpuszczono w małej ilości abs. alkoholu i zadano po ogrzaniu gorącym, nasyconym roztworem chlorku kadmowego, a także miałko sproszkowanym chlorkiem kadmowym, aby uzyskać płyn w zupełności w odniesieniu do tego chlorku nasycony. Powstaje w tych warunkach osad (I), który się odsącza i przemywa alkoholowym roztworem chlorku kadmowego. Przesącz od tego osadu dawał pod wpływem alkoholowego roztworu octanu sodowego nowy strąt, który także odsączono i przemyto stężonym

alkoholowym roztworem chlorku kadmowego i octanu sodowego (osad kadmowy II).

Oba osady kadmowe rozpuszczono w wodzie, rozłożono siarkowodorem, a przesącz od CdS odparowano kilkakrotnie z absolutnym alkoholem w celu wydzielenia nadmiaru kwasu solnego. Suchą pozostałość rozpuszczono w wodzie, usunięto chlor przez działanie azotanu srebrowego, a następnie dodano jeszcze tyle azotanu srebrowego, aby próbka płynu pod wpływem wodzianu barowego dawała natychmiast bronzowy strąt. Następnie dodano taką ilość amonjaku, aby próbka płynu odsączonego nie dawała zmętnienia z amonjakalnym roztworem srebra. Osad zebrano na sączku, przemyto wodą, rozłożono kwasem solnym, odsączono od chlorku srebrowego, a przesącz odparowano kilkakrotnie ze stężonym kwasem solnym na kąpieli wodnej w celu zupełnego usunięcia kwasu azotowego. Z płynu, oczyszczonego zapomocą węgla kostnego, uzyskano wreszcie chlorowodorek histydyny. Oprócz histydyny wyosobniono jeszcze inne pokrewne jej ciało, którego budowy nie zdołano jednakże dotąd wyjaśnić.

V. Aminokwasy moczu.

Obecność aminokwasów w moczach anormalnych znana jest oddawna, znajdowano w nich głównie tyrozynę, leucynę i cystynę. W nowszych czasach zdobyto wskazówki przemawiające za tem, że i normalne mocze zawierają te kwasy, aczkolwiek w stanie czystym dotychczas udało się wyosobnić tylko aminooctowy kwas czyli glikokol.

Wykrycie aminokwasów w moczu musi być poprzedzone wyosobnieniem ich w stanie czystym, do czego mamy do dyspozycji kilka metod.

1. W y o s o b n i e n i e a m i n o k w a s ó w z a p o m o c ą c h l o r k u k w a s u n a f t a l e n o s u l f o n o w e g o. Zasada metody: aminokwasy reagują z chlorkiem naftalenosulfonowego kwasu w obecności ługu sodowego w myśl następującego równania ogólnego:

$$\begin{array}{l} | \\ CH-NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ | \\ SO_2-C_{10}H_7 \end{array} + NaOH =$$

$$= NaCl + H_2O + \begin{array}{l} | \\ CH\,NH\,SO_2\,.\,C_{10}H_7\,. \\ | \\ COOH \end{array}$$

Wytworzone ciała rozpuszczają się trudno w wodzie, nawet gorącej, łatwo w alkoholu i eterze. W ługach rozpuszczają się również i strącają się przez kwasy z tych roztworów. Estry ich są ciałami o własnościach często charakterystycznych. Po raz pierwszy zastosowali tę reakcję Fischer i Bergell[1].

Wyosobnienie aminokwasów z moczu zapomocą tej reakcji uskutecznia się jak następuje. Około 500 cm^3 moczu rozcieńcza się większą ilością wody i strąca octanem ołowiawym. Osad dokładnie przemywa się wodą, a przesącz uwalnia od Pb przez działanie siarkowodoru. Po odsączeniu PbS koncentruje się płyn w próżni, w temp. nie wyższej niż 50°, do połowy pierwotnej objętości moczu. Pozostałość zakwasza się kwasem solnym i kłóci się połową objętości eteru w celu usunięcia fenolów, oksykwasów i części kwasu hipurowego. W celu zupełnego usunięcia kwasu hipurowego należy mocz jekstrahować jeszcze kilkakrotnie estrem octowym, aczkolwiek nie zawsze jest to potrzebne. Natomiast zawsze będzie wskazane wydzielenie amonjaku, co się uskutecznia przez odparowanie słabo alkalicznego moczu w próżni.

Do moczu w ten sposób przygotowanego dodaje się chlorku β-naftalenosulfonowego, mianowicie na każde 500 cm^3 niekoncentrowanego moczu 2 gr. w 10%-wym roztworze eterowym. Mieszaninę tę alkalizuje się słabo ługiem sodowym lub potasowym i kłóci w ciągu 10 godzin, Po 3 godzinach przerywa się kłócenie i dodaje 1 gr. odczynnika w możliwie małej ilości eteru, a po 6 godzinach powtarza to samo, bacząc. aby odczyn płynu pozostawał stale alkaliczny. Po 10 godzinach pozostawia się płyn w spokoju, a po oddzieleniu obu warstw płynnych, odciąga się

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35, 3779 (1902).

eter, warstwę wodną sączy i zakwasza kwasem solnym. W razie obecności kwasów aminowych powstanie przytem mniej lub więcej silne zmętnienie płynu, które samo przez się nie jest zresztą dowodem istnienia aminokwasów w moczu. Niekiedy można zauważyć powstawanie osadu w alkalicznym płynie przed jego zakwaszeniem, mianowicie może się wydzielić sól sodowa naftalenosulfotryptofanu lub dwu-β-naftalenosulfotyrozyny, albo wreszcie poprostu sól sodowa kwasu β-naftalenosulfonowego.

Kwaśny płyn zmętniony (por. wyżej) zadaje się równą ilością eteru i kłóci gruntownie, usuwa ekstrakt eterowy i powtarza tę ekstrakcję jeszcze dwa razy. Połączone wyciągi eterowe przemywa się kilkakrotnie małemi ilościami wody, wogóle tak długo, jak popłóczyny wodne dają reakcję chlorową, następnie sączy i odparowywa eter przez słabe ogrzewanie. W razie nieusunięcia całej ilości amonjaku z moczu, otrzymana pozostałość zawierać będzie zawsze β-naftalenosulfamid, który usuwa się w następujący sposób: produkt traktuje się rozcieńczonym amonjakiem, przyczem wspomniany amid pozostanie w stanie nierozpuszczalnym. Sączy się, przesącz zakwasza i wyciąga połączenia aminokwasów na nowo eterem. Po odparowaniu eteru wyługowuje się pozostałość małemi porcjami 15—20% alkoholu, ogrzewa mętny płyn dla uzyskania rozjaśnienia, sączy i odstawia do krystalizacji.

Rozpoznanie poszczególnych w ten sposób wyosobnionych naftalenosulfoamino-kwasów nie jest łatwe. Jeżeli obecny był tylko jeden aminokwas, utożsamienie tego uskutecznia się zapomocą punktu topliwości i badania estru etylowego, który przygotowuje się w warunkach następujących: kwas naftalenosulfaminowy rozpuszcza się w dziesięciokrotnej ilości abs. alkoholu, ochładza silnie płyn i nasyca chlorowodorem. Po kilku godzinach wlewa się płyn alkoholowy do zimnej wody, poczem wydzieli się w stanie krystalicznym ester, który wreszcie krystalizuje się ponownie w alkoholu lub eterze.

Zwykle jednak mamy do czynienia z mieszaniną dwu, lub więcej ciał. W celu wyosobnienia naftalenosulfoglikokolu postępuje się według Abderhaldena i Bergella[1]) w sposób na-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 39, 464 (1903).

stępujący: mieszaninę naftalenosulfaminowych kwasów rozpuszcza się w dwudziestokrotnej ilości wody w obecności kilku kropli amonjaku i ogrzewa pewien czas na kąpieli wodnej w celu usunięcia nadmiaru amonjaku. Następnie dodaje się nieco chlorku barowego, poczem wydzieli się sól barowa naftalenosulfoglikokolu; odsącza się ją, przemywa wodą, rozkłada kwasem solnym i otrzymuje w ten sposób wolny krystaliczny naftalenosulfoglikokol. Przesącz od soli barowej związku glikokolowego zakwasza się kwasem solnym i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru rozkłada się naftalenosulfoaminowe kwasy zapomocą stężonego kwasu solnego na wolne aminokwasy; rozkład ten odbywa się najlepiej w następujących warunkach: mieszaninę naftalenosulfoaminowych kwasów ogrzewa się dziesięciokrotną ilością stężonego kwasu solnego w rurach szklanych, zatopionych, w temp. 110—120°, w ciągu 5 godzin. Zawartość rur wlewa się do małej ilości wody, sączy, przesącz odparowywa w celu usunięcia nadmiaru kwasu solnego, pozostałość rozpuszcza w wodzie i gotuje z węglanem ołowiawym. Przy ochłodzeniu płynu wydziela się sól ołowiawa kwasu naftalenosulfonowego; usuwa się ją wraz z nierozłożonym węglanem ołowiawym. Z przesączu strąca się ołów siarkowodorem, przesącz od PbS odparowuje do sucha i znów rozpuszcza w wodzie. Roztwór zawiera teraz chlorowodorek aminokwasu, z którego otrzymać można wolny kwas przez działanie tlenku lub węglanu srebrowego. Z mieszaniny wolnych kwasów będzie można uzyskać poszczególne składniki, poddając krystalizacji cząstkowej sole miedziowe, wytworzone przez gotowanie z węglanem miedziowym. Sól miedziowa n. p. leucyny jest bardzo trudno rozpuszczalna; w przesączu od niej znajduje się zwykle sól miedziowa alaniny. Metodę tę zmodyfikowali później Embden i Reese[1]), którzy znaleźli, że stosowanie stężonego ługu sodowego zamiast słabego daje lepsze wyniki przy kombinowaniu chlorku kw. β-naftalenosulfonowego z aminokwasami, a następnie Abderhalden i Barker[2]), którzy polecają stosowanie już w pierwszem stadjum reakcji metody esteryfikacyjnej. Atoli obie te modyfikacje o tyle wydają się

---

[1]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 7, 421 (1905).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 42, 524 (1904), 44, 205 (1905).

nieodpowiednie, że muszą powodować rozkład ewentualnie obecnych w moczu sprzężonych pochodnych aminokwasów, jak peptydów i polipeptydów, że zatem nie dają prawdziwego poglądu na aminokwasy wolne, zawarte w moczu.

2. Wyosobnienie aminokwasów zapomocą α-naftyloizocyjanianu. Neuberg i Manasse[1]) polecają następująca metodę: mocz bez uprzedniego przygotowania alkalizuje się słabo ługiem sodowym lub potasowym i dodaje α-naftyloizocyjanianu, kłócąc po każdorazowym dodatku odczynnika płyn w ciągu 3 minut. Zachodzi przytem reakcja następująca:

$$\begin{matrix} R-CH-NH_2 \\ | \\ COONa \end{matrix} + CO:N\,.\,C_{10}H_7 = \begin{matrix} R\,.\,CH-NH\,.\,CONH\,.\,C_{10}H_7 \\ | \\ COONa. \end{matrix}$$

Nadmiar użytego odczynnika rozszczepia się na bezwodnik węglowy i dwunaftylomocznik. Po ukończeniu reakcji odsącza się ten ostatni i zakwasza przesącz, na skutek czego utworzone kwasy α-naftylohydantoinowe wydzielają się w formie krystalicznej. Oczyszcza się je przez krystalizację w rozcieńczonym alkoholu. W razie obecności kilku aminokwasów w moczu otrzymuje się oczywiście mieszaninę kwasów hydantoinowych, którą się rozdziela przez krystalizację cząstkową ich soli, jak barowych, miedziowych lub srebrowych.

Ilościowe oznaczanie kwasów aminowych.

Obecnie jest przeważnie w użyciu metoda t. zw. formolowa, podana przez Sörensena[2]), opierająca się na spostrzeżeniu, że podczas gdy aminokwasy mają charakter tylko bardzo słabych kwasów lub nawet ciał amfoterowych, związki ich metylenowe, wytworzone pod wpływem aldehydu mrówkowego, pozbawione grup wolnych aminowych, są ciałami wybitnie kwaśnemi, dającemi się miareczkować zapomocą ługów. Reakcję, zachodzącą przy działaniu aldehydu mrówkowego na aminokwasy, odzwierciedla równanie:

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1906, Nr. 22. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 38, 2359 (1905).

[2]) Bioch. Z. 7, 45 (1907).

$$\begin{matrix} R-CH-NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + OCH_2 = H_2O + \begin{matrix} R-CH-N=CH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Atoli spółczynnik elektrolitycznej dysocjacji owych metylenowych pochodnych także nie jest wielki, sole ich ulegają łatwo hydrolizie, wobec czego miareczkowanie ługami przy użyciu zwykłych wskaźników alkalimetrycznych wykonane być musi w pewnych określonych warunkach. Według Sörensena nie wystarcza dodawanie ługu aż do powstania różowego zabarwienia w obecności fenoloftaleinu; płyn zawierać musi pewien nadmiar NaOH, aby spowodować całkowite przemienienie związku metylenowego w sól. Ilość tego nadmiaru normuje się w ten sposób, iż do płynu dodaje się przy miareczkowaniu tyle ługu sodowego, aby powstało zabarwienie czerwone o takiem natężeniu, jak płyn porównawczy, przygotowany w sposób następujący: nieco wody wygotowanej i ostudzonej zadaje się taką ilością rozczynu formaliny i fenoloftaleinu, jaką stosuje się w rozbiorze właściwym, a następnie dodaje kroplami $\frac{n}{5}$ *n* ługu sodowego, aby powstało słabe, lecz wyraźne zabarwienie czerwone (stadjum 1-sze). Dodatek dalszej jednej kropli ługu spowoduje wyraźne czerwone zabarwienie (stadjum 2-gie), a dalsze dwie krople silnie czerwone (stadjum 3-cie). Przy późniejszych miareczkowaniach dodaje się ługu aż do powstania zabarwienia, wskazanego przez stadjum trzecie płynu porównawczego. Ilość cm^3 ługu, użytych przy wytwarzaniu zabarwienia porównawczego, należy odjąć od ilości cm^3, zużytych przy właściwem miareczkowaniu.

Jeżeli płyn zawiera oprócz aminokwasów jeszcze inne ciała kwaśne, wówczas przed oznaczeniem miareczkowem tych pierwszych, zobojętnia się płyn ługiem, stosując jako wskaźnik lakmus. Przekonano się, że postępowanie takie nie pociąga w następstwie poważniejszych błędów, o ile omawiane kwaśne ciała nie należą także do grupy słabych kwasów, jak fosforowy lub węglowy. W razie obecności tych kwasów należy je usunąć zapomocą wody barowej i chlorku barowego, a potem wykonać miareczkowanie ługiem lub wodzianem barowym.

Sole amonowe zachowują się podobnie jak kwasy aminowe, ulegają mianowicie w ten sposób rozkładowi, że wytwarza się obok wolnego kwasu sześciometyleno-czworoamin. Uwolniony

kwas można następnie miareczkować ługiem. Wykonywując zatem miareczkowanie aminokwasów obok soli amonowych, otrzymuje się wyraz dla azotu tych kwasów i soli amonowych. Jeżeli w innej próbie oznaczymy azot zawarty w solach amonowych, łatwo będzie oznaczyć azot aminokwasów. Wreszcie zwrócić uwagę należy na to, iż z pomocą miareczkowania formalinowego lub formolowego, jak go obecnie stale w literaturze nazywają, oznacza się nietylko azot prawdziwych aminokwasów, ale także peptydów, polipeptydów a nawet jeszcze więcej skomplikowanych ciał białkowych.

Oznaczenie azotu aminokwasów w moczu[1]. Do kolbki miarowej o pojemności 100 cm^3 daje się 50 cm^3 moczu i 1 cm^3 roztworu fenoloftaleinowego (0·5 gr. w 50 cm^3 alkoholu i 50 cm^3 wody), a następnie 2 gr. chlorku barowego sproszkowanego. Po rozpuszczeniu się chlorku barowego dodaje się nasyconego roztworu wodzianu barowego aż do powstania czerwonego zabarwienia, potem jeszcze 5 cm^3 i wypełnia kolbkę aż do marki wodą. Po dobrem wymieszaniu pozostawia się płyn na 15 minut w spokoju, poczem się sączy przez suchy sączek; 80 cm^3 klarownego, czerwonego przesączu, odpowiadającego 40 cm^3 moczu, umieszcza się w 100 cm^3 kolbce miarowej i zobojętnia $\frac{1}{5}$ *n* kwasem solnym, posługując się wrażliwym papierkiem lakmusowym, potem wypełnia się kolkę wygotowaną zimną wodą. W 40 cm^3 tego płynu oznacza się następnie amonjak jedną ze znanych metod, a w drugich 40 cm^3 (odpowiadających 15 cm^3 moczu pierwotnego) wykonywa się miareczkowanie formolowe. Odczynniki do tego potrzebne są:

a) $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$ lub NaOH i $\frac{1}{5}$ *n* HCl;

b) roztwór 0·5 gr. fenoloftaleinu w 50 cm^3 alkoholu + 50 cm^3 wody;

c) roztwór formolowy, przygotowany zawsze świeżo przez zmieszanie 50 cm^3 formaliny 30—40%-wej z 1 cm^3 roztworu fenoloftaleinu i taką ilością $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$, aby płyn był zabarwiony słabo czerwono.

Przy użyciu do miareczkowania 40 cm^3 płynu (por. wyżej) przygotowuje się płyn porównawczy, biorąc 40 cm^3 wygotowa-

---

[1]) V. Henriques u. S. P. L. Sörensen, Z. f. physiol. Ch. 54, 133 (1906).

nej wody + 10 cm^3 roztworu formolowego i 5 cm^3 $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$, poczem dodaje, dobrze mieszając, $\frac{1}{5}$ *n* kwasu, aby uzyskać słabo czerwone zabarwienie, następnie 1 kroplę $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$, przyczem płyn zabarwi się wyraźnie na czerwono, wreszcie jeszcze 2 krople $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$, aby uzyskać silne czerwone zabarwienie (3-cie stadjum, por. wyżej).

Właściwe miareczkowanie wykonywa się następnie tak: 40 cm^3 płynu zadaje się 10 cm^3 roztworu formolowego i $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$, aby zabarwienie płynu było słabo czerwone, następnie jeszcze kilka cm^3 $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$. Następnie miareczkuje się wstecz $\frac{1}{5}$ *n* kwasem solnym aż do uzyskania zabarwienia słabszego, niż płynu porównawczego i wreszcie dodaje $\frac{1}{5}$ n $Ba(OH)_2$ w celu wytworzenia zabarwienia identycznego z zabarwieniem płynu porównawczego.

Obliczenie rezultatu jest następujące: $a = cm^3$ $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$ użytego przy analizie, $b = cm^3$ $\frac{1}{5}$ *n* $Ba(OH)_2$ użytego do wytworzenia zabarwienia porównawczego. Ogólna ilość azotu zmiareczkowanego (amonjaku i aminokwasów) $= a - b$ cm^3 $Ba(OH)_2$; a ponieważ 1 cm^3 $Ba(OH)_2 = 2{\cdot}8$ mg N, więc $N = 2{\cdot}8\ (a - b)$ dla 16 cm^3 moczu. Po odjęciu azotu amonjaku otrzymuje się wreszcie azot aminokwasów.

Mocze zawierające bardzo dużo soli amonowych, badane tą metodą, dają, jak znalazł de Jager, niedokładne wyniki; stosuje się wówczas następującą modyfikację, którą również zawdzięczamy Henriques'owi i Sörensenowi[1]).

50 cm^3 moczu umieszcza się w kolbce miarowej na 100 cm^3, zadaje się fenoloftaleinem, chlorkiem barowym i wodzianem barowym i uzupełnia wodą do 100 cm^3 (por. wyżej). Z 80 cm^3 przesączu, odpowiadającego 40 cm^3 moczu, wydziela się amonjak przez destylację w próżni i oznacza jego ilość. Pozostałość w kolbie destylacyjnej rozpuszcza się w kilku cm^3 normalnego kwasu solnego i przepuszcza przez płyn prąd powietrza w celu usunięcia CO_2, poczem przelewa się płyn ilościowo do 100 cm^3 kolbki, popłókując wodą wolną od CO_2 (a więc nie z tryskawki!). Płyn zobojętnia się NaOH wolnym od węglanów przy użyciu lakmusowego papierka i rozcieńcza wodą do marki. Następnie wykonywa się w 40 cm^3 miareczkowanie formolowe jak wyżej.

[1]) Z. f. physiol. Ch. 64, 133 (1909).

Szczegółowy opis aminokwasów.

Uwzględnimy tylko te aminokwasy, które dotychczas wyosobniono z moczów, mianowicie glikokol, alaninę, leucynę, tyrozynę i cystynę.

α) Glikokol (aminooctowy kwas, glicyna)
$CH_2 . NH_2 . COOH = C_2H_5NO_2$.

Glikokol wytwarza kryształki białe, łatwo rozpuszczalne w wodzie gorącej, mało w zimnej. W zimnym alkoholu i eterze się nie rozpuszcza. W wodzie krystalizuje się w jednoskośnych pryzmach. P. t. 232—236°. Posiada charakter zasady i kwasu. Związki z kwasami są łatwo rozpuszczalne w wodzie, jak chlorowodorek $C_2H_5NO_2 . HCl$. Sól fosforowolframowa $(C_2H_5NO_2)_3 . H_3PO_4 . 12WoO_3$ wytwarza się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu przy działaniu kwasu fosforowolframowego na stężone roztwory glikokolu. Sól miedziowa $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ wytwarza się przy gotowaniu wodnego roztworu glikokolu z węglanem miedziowym; rozpuszcza się dość łatwo w gorącej wodzie. Sól srebrowa $C_2H_4NO_2Ag$ jest trudno rozpuszczalna; otrzymuje się ją, mieszając 1 cząsteczkę glikokolu z 1 cząsteczką $AgNO_3$ i dodając następnie nasyconego wodziauu barowego; wytwarzający się tlenek srebrowy zaraz ulega rozpuszczeniu, a sól srebrowa glikokolu wydziela się krystalicznie.

Z pośród pochodnych glikokolu na uwagę zasługują:

Ester etylowy otrzymuje się w sposób następujący [1]). Glikokol rozpuszcza się w 5-cio-krotnej ilości absolutnego alkoholu i nasyca płyn gazowym chlorowodorem w temperaturze wrzącej kąpieli wodnej, poczem oddestylowuje się w zmniejszonem ciśnieniu. Pozostałość poddaje się po rozpuszczeniu w alkoholu ponownie tej samej operacji, a uzyskany syrop zadaje wodą, mniej więcej połową objętości, pokrywa warstwą eteru i umieszcza w mieszaninie chłodzącej. Do tej masy, zawierającej chlorowodorek estru glikokolu, dodaje się 33°/₀-go ługu sodowego i K_2CO_3, miesza gruntownie, przyczem wolny ester rozpuszcza się w eterze. Ilość dodanych alkaljów musi wystarczyć, aby związać w zupełności chlorowodór i nasycić

[1]) Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 16, 753 (1883).

płyn w zupełności solami, gdyż tylko w tych warunkach możliwe jest wyekstrahowanie estru, bardzo rozpuszczalnego w wodzie. Do ekstrakcji używa się kilku porcyj eteru. Połączone ekstrakty eterowe kłóci się w ciągu 15 minut z węglanem potasowym, odlewa do innego naczynia i suszy w ciągu 12 godzin odwodnionym siarczanem sodowym; wreszcie sączy się i odparowuje eter.

Ester etylowy glikokolu jest olejem mało trwałym, wrzącym pod ciśnieniem 10 mm w temp. 51·5—52·5°. Chlorowodorek

$$CH_2 . NH_2 . COOC_2H_5 . HCl$$

rozpuszcza się bardzo trudno w alkoholu, topi się w temp. 144°. Pikrynian $C_2H_5NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ krystalizuje się w gorącej wodzie i topi w temp. 154°.

Benzoiloglikokol (kwas hipurowy) otrzymuje się przez działanie chlorku benzoilowego na glikokol w obecności ługu sodowego:

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + Cl . CO . C_6H_5 + 2NaOH =$$

$$= NaCl + \begin{array}{l} CH_2 . NH—CO—C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{array} + 2H_2O.$$

Metoda benzoilowania, mająca ogólne zastosowanie, jest następująca: kwas aminowy rozpuszcza się w wodzie i neutralizuje w razie potrzeby ługiem sodowym. Roztwór chłodzi się z zewnątrz, dodaje ługu sodowego i chlorku benzoilowego i kłóci silnie płyn, wciąż chłodząc. Chlorku benzoilowego bierze się ilość trzykrotną teoretycznie obliczonej i dodaje w trzech porcjach, jednocześnie z potrzebnym ługiem sodowym, licząc 2 cząsteczki NaOH na jednę cząst. chlorku benzoilowego. Po dodaniu każdej porcji miesza się silnie, chłodzi i dodaje następną porcję dopiero po zniknięciu zapachu chlorku (około 20—30 minutach). Roztwór ma przytem posiadać słaby lecz wyraźny odczyn alkaliczny. Gdy proces benzoilowania jest ukończony, sączy się i silnie zakwasza, wskutek czego wydzieleniu ulegnie kwas benzoesowy i większość benzoilo-aminowych kwasów. Osad zbiera się na sączku, przemywa wodą, suszy i usuwa kw. benzoesowy ekstrakcją eterem naftowym. Pozostałe benzoilowe

związki aminokwasów krystalizuje się następnie w wodzie, rozcieńczonym albo absolutnym alkoholu. Kwasy, zawierające oprócz grupy aminowej także hydroksylowe, mogą benzoilować się w obu tych układach; pragnąc skierować grupę $C_6H_5 . CO$ tylko w układ aminowy, należy benzoilowanie wykonać w silnie alkalicznym roztworze, najlepiej w około $^1/_2$ normalnym [1]).

β-Naftalenosulfoglikokol. $C_2H_4NO_2 . SO_2 . C_{10}H_7$. Łatwo rozpuszczalny w ciepłej wodzie, trudno w zimnej, bardzo łatwo w alkoholu. W wodzie krystalizuje się w długich, często zaostrzonych płytkach, p. t. 156°. Sól barowa tego ciała jest znacznie trudniej rozpuszczalna w wodzie, niż podobnych pochodnych innych aminokwasów.

Związek glikokolu z feniloizocyjanianem

$$C_2H_4NO_2 . CO . NHC_6H_5$$

rozpuszcza się trudno w zimnej wodzie, dość łatwo w gorącej, p. t. 195°. Rozpuszcza się dość trudno w alkoholu, bardzo trudno w eterze, chloroformie i benzenie. Pod wpływem wrzącej wody traci cząsteczkę wody, przemieniając się w związek t. zw. hydantoinowy:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}NH . CO . NH . C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}NH\text{—}CO \\ |\qquad\qquad\quad | \\ CO\text{———}N\text{—}C_6H_5 \end{array}$$

łatwo rozpuszczalny w alkoholu, acetonie i gorącym benzenie, bardzo trudno w eterze. P. t. 159—160°.

α-Naftalenoizocyjanian daje również addycyjny produkt o p. t. 190·5—191·5, łatwo rozpuszczalny w alkaljach i amonjaku. Z roztworu amonjakalnego niezbyt rozcieńczonego strąca chlorek barowy lub wodorotlenek barowy sól barową. Na mocy tego zachowania się można glikokol oddzielić od innych kwasów aminowych.

Glikokol wyosobniono z moczu zatrutych fosforem [2]), z mo-

---

[1]) Sörensen i Andersen, C. r. du Labor. de Carlsberg 7, 123 (1908). Z. f. physiol. Ch. 56, 289 (1908).

[2]) Wohlgemuth, Z. f. physiol. Ch. 44, 79 (1905).

czu artrytyków [1]), neurasteników i reumatyków [2]). Normalne mocze zawierają także ślady glikokolu.

β) Alanina (kwas *α*-aminopropionowy)

$$CH_3 . CH(NH_2) . COOH = C_3H_7NO_2.$$

Występuje w trzech odmianach: prawo-, lewoskrętnej i racemicznej. W moczu, jak wogóle w organizmach żywych, spotyka się tylko odmianę prawoskrętną.

d-Alanina, podobnie jak jej antimer, reaguje w wodnych roztworach słabo kwaśno i ma smak słodki. $[\alpha]_D^{20} = +2\cdot7^0$. Tworzy sole zarówno z kwasami, jak z zasadami. Chlorowodorek daje w 10% roztworze $[\alpha]_D^{20} = +10\cdot4 \pm 0\cdot2^0$.

Benzoilo-d-alanina topi się w temper. 147—148°, $[\alpha]_D^{20} = +37\cdot13^0$.

β-Naftalenosulfo-d-alanina krystalizuje się trudno; naprzód otrzymuje się ją zawsze w postaci oleju, który zczasem zestala się na masę krystaliczną. Kryształki zawierają wodę krystalizacyjną. P. t. odwodnionego produktu 78—80°.

Związek z *α*-naftyloizocyjanianem topi się w t. 202°. d-Alaninę wyosobniono z moczu człowieka zatrutego fosforem.

γ) Leucyna (*α*-aminoizobutylo-octowy kwas)

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \quad \rangle CH . CH_2 . CHNH_2 . COOH = C_6H_{13}NO_2. \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

Z pośród możliwych 3 optycznych izomerów w ustroju zwierzęcym spotyka się tylko lewoskrętną odmianę. l-Leucyna rozpuszcza się dość trudno w wodzie; ma smak gorzki (antimer jej — słodki). $[\alpha]_D^{20} = -10\cdot35^0$ do $10\cdot8^0$. W 20%-wym kwasie solnym skręca w prawo $[\alpha]_D^{20} = +15\cdot6^0$ w roztworach 3—5%. Również prawoskrętne są roztwory alkaliczne. Tworzy sole zarówno z kwasami, jak z zasadami. Ważną jest sól miedziowa $(C_6H_{12}NO_2)_2Cu$, bardzo trudno rozpuszczalna w wodzie, wcale nie w alkoholu metylowym w odróżnieniu od soli miedziowej izoleucyny.

---

[1]) Ignatowski, tamże 42, 395 (1904).

[2]) Forssner, tamże 47, 23 (1906).

Chlorowodorek estru etylowego $C_5H_{12}N.COOC_2H_5.HCl$ topi się w 134°. Krystalizuje się najlepiej w mieszaninie ligroiny i estru kwasu octowego.

Wolny ester jest ciałem płynnem, wrzącem pod 12 mm ciśnienia w 83·5°.

Benzoiloleucyna $C_6H_{11}O_2NH.COC_6H_5$, $[\alpha]_D^{20} = +6·59°$, trudno rozpuszczalna w wodzie; p. t. 104—106°.

β-Naftalenosulfoleucyna, p. t. 67°, trudno rozpuszczalna w gorącej wodzie, łatwo w alkoholu i eterze.

α-Naftyloizocyjanian leucyny

$$C_6H_{11}O_2NH . CONH . C_{10}H_7$$

krystalizuje się w rozcieńczonym alkoholu w cienkich igłach, trudno rozpuszczalnych. P. t. 163·5°.

d-Leucynę spotykano w różnych patologicznych moczach, w przypadkach zatruć fosforem, cystynurji i zapaleniu płuc. Wyosobnienie leucyny z moczu opiera się na trudnej jej rozpuszczalności. Mocz strąca się naprzód obojętnym, potem zasadowym octanem ołowiawym, osad odsącza, usuwa ołów przez działanie siarkowodoru i koncentruje przesącz od PbS. Leucyna wydziela się krystalicznie przy ochłodzeniu. Najczęściej towarzyszy jej tyrozyna, którą można oddzielić na tej zasadzie, że leucyna rozpuszcza się łatwo we wrzącym occie lodowym, a tyrozyna trudno. Po odparowaniu kwasu octowego uzyskuje się leucynę, którą identyfikuje się przez analizę soli miedziowej i otrzymanie jednego z powyżej opisanych związków.

VI. Aminodwukarbonowe kwasy.

α) Kwas l-asparaginowy (aminobursztynowy)

$$COOH . CH_2 . CH(NH_2) . COOH = C_4H_7NO_4 .$$

Z pośród trzech izomerów optycznych w moczu spotkano jedynie odmianę lewoskrętną, tę samą, która wytwarza się przy rozkładzie ciał proteinowych. Kwas l-asparaginowy krystalizuje się w rombowych blaszkach lub słupach. P. t. 270—271°. W wodzie rozpuszcza się trudno. Wodne roztwory skręcają w temp. zwyczajnej w prawo, lecz w miarę podniesienia temp. coraz słabiej. W temp. 75° otrzymuje się roztwory bierne, a w jeszcze

wyższej lewoskrętne. Roztwory w HCl skręcają w prawo, w NaOH w lewo. Roztwór 4%-wy, zawierający na 1-cząst. kw. asparaginowego 3HCl, ma $[\alpha]_D^{20} = +25{\cdot}7^0$. Kwas asparaginowy reaguje z kwasami i zasadami; z ostatniemi daje dwa szeregi soli, obojętne i kwaśne. Sól miedziowa

$$C_4H_5NO_4Cu + 4^1/_2H_2O$$

rozpuszcza się trudno i tworzy jasnoniebieskie igły. Odwodnienie soli następuje dopiero przy ogrzaniu do 150°. Sól ołowiawa jest jeszcze trudniej rozpuszczalna niż miedziowa.

Ester kw. asparaginowego $C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$ jest gęstym płynem, który miesza się z alkoholem, eterem, benzenem we wszelkich stosunkach. Punkt wrzenia pod ciśnieniem 11 mm $= 126{\cdot}5^0$.

Kwas benzoiloasparaginowy $C_4H_5O_4NH . CO . C_6H_5$ rozpuszcza się dość łatwo w gorącej wodzie; p. t. 180—181°. W roztworze alkalicznym skręca w prawo; $[\alpha]_D^{20} = +37{\cdot}6^0$.

α-Naftyloizocyjanian-l-asparaginowego kwasu

$$C_4H_5O_4NH . CO . NH . C_{10}H_7$$

krystalizuje się w rozcieńczonym alkoholu w igiełkach źle wykształconych o p. t. 115°.

W celu wykrycia kwasu l-asparaginowego polecają Loewy i Neuberg[1]) metodę następującą. Mocz strąca się zasadowym octanem ołowiawym, a przesącz, uwolniony od Pb przez działanie H_2S, znacznie stęża przez parowanie i strąca kwas asparaginowy octanem rtęciowym. Utworzony osad sączy się, przemywa roztworem octanu rtęciowego, a następnie wodą i zawiesza w wodzie. Rtęć się usuwa przez H_2S, a przesącz od HgS koncentruje na kąpieli wodnej do syropu, zobojętnia dokładnie amonjakiem (ewent. nadmiar NH_3 usuwa przez ogrzewanie), zadaje octanem miedziowym, poczem krystalizuje się trudno rozpuszczalna sól miedziowa. Identyfikację uskutecznia się przez analizę soli miedziowej i oznaczenie skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła przez wolny kwas.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 43, 349 (1904).

β) Kwas glutaminowy (*α*-aminoglutarowy).

$$COOH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH(NH_2) \,.\, COOH = C_5H_9NO_4.$$

Kwas d-glutaminowy krystalizuje się w lśniących sześcianach lub ośmiościanach, o p. t. 208°. W wodnych roztworach skręca w prawo, tak samo w kwaśnych, natomiast w alkalicznych w lewo. Roztwór 5·3%-wy, zawierający na 1 cząst. kwasu glutaminowego 1 cząst. HCl, dał $[\alpha]_D^{20°} = +30{\cdot}45°$.

Charakterystyczną jest sól miedziowa $C_5H_7NO_4.Cu + 2^1/_2H_2O$, trudno rozpuszczalna, wytwarzająca się przy gotowaniu wodnych roztworów kwasu z CuO. Podobnie otrzymuje się również trudno rozpuszczalną sól cynkową $C_5H_7NO_4.\ Zn + 2H_2O$.

Ester d-glutaminowego kwasu $C_5H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Punkt wrzenia pod 10 mm ciśnienia 139—140°.

Kwas benzoilo-d-glutaminowy $C_5H_7O_4NH \,.\, COC_6H_5$ nie był jeszcze otrzymany w stanie zupełnie czystym. Prawdopodobnie skręca w lewo.

α) Naftyloizocyjanian d-glutaminowego kwasu

$$C_5H_7O_4NH \,.\, CO \,.\, NHC_{10}H_7$$

krystalizuje się z 90%-wego alkoholu w długich, kosmatych igiełkach; p. t. 236—237°.

Z 10%-wych roztworów strąca się kwas d-glutaminowy pod wpływem stężonego roztworu kwasu fosforowolframowego. W temperaturze 180—190° rozkłada się, dając kwas pyrolidonokarbonowy.

W celu wykrywania kw. d-glutaminowego posługują się wyosobnieniem soli chlorowodorowej, która rozpuszcza się trudno w stężonym kwasie solnym.

Kwasów dwuaminokarbonowych dotychczas w moczu człowieka nie znaleziono.

VII. Guanidynowe pochodne.

α) Kreatyna (metyloguanidynooctowy kwas)

$$\begin{array}{lll} CH_2-N(CH_3)—C—NH_2 & & \\ \mid \qquad\qquad\qquad\quad \Vert & & = C_4H_9N_3O_2. \\ COOH \qquad\qquad\quad NH & & \end{array}$$

Kreatyna krystalizuje się z 1 cząsteczką wody w bezbarwnych pryzmach, rozpuszczalnych łatwo w gorącej wodzie, trudno w zimnej. Roztwór wodny ma rozczyn obojętny. Z kwasami mineralnemi tworzy sole łatwo ulegające hydrolizie. Z solami ciężkich metali tworzy podwójne sole, dość łatwo rozpuszczalne w wodzie: $C_4H_9N_3O_2 . ZnCl_2$ i $C_4H_9N_3O_2 . CdCl_2 + 2H_2O$. Kwas fosforowolframowy i octan ołowiawy są bez wpływu, natomiast azotan rtęciowy strąca kreatynę. Środki utleniające przemieniają kreatynę w metyloguanidynę. Pod wpływem wrzących roztworów kwasów mineralnych tworzy się kreatynina, a ługi powodują głębszy rozkład na metylohydantoinę, sarkozynę czyli metyloglikokol, mocznik, amonjak i bezwodnik węglowy.

Normalne mocze kreatyny nie zawierają, spotyka się ją natomiast w patologicznych, mianowicie wówczas, gdy ustrój zużywa zbyt intensywnie ciała białkowe swych mięśni. Wykrycie kreatyny uskutecznia się, jak wykazano niżej, zapomocą przemiany w kreatyninę.

β) Kreatynina.

$$\begin{array}{lll} CH_2\text{—}N(CH_3)\text{—}C = NH & & \\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert & & = C_4H_7N_3O. \\ CO \text{————————} NH & & \end{array}$$

Sztucznie wytwarza się kreatyninę z kreatyny przez ogrzewanie wodnych roztworów tej ostatniej z kwasem solnym lub siarkowym. Kreatynina rozpuszcza się dość łatwo w gorącej wodzie. Krystalizuje się w postaci blaszek lub dużych tafli, zawierających 2 cząst. wody krystalizacji. Wodne roztwory kreatyniny reagują obojętnie. Z kwasami tworzy sole dobrze się krystalizujące, naogół łatwo w wodzie rozpuszczalne. Chlorowodorek $C_4H_7N_3O . HCl$ krystalizuje się we wrzącym alkoholu w pryzmach, siarczan $(C_4H_7N_3O)_3 . H_2SO_4$ w czworobocznych tafelkach. Sól złotowa $C_4H_7N_3O . HAuCl_4$ wytwarza się przy traktowaniu wodnego roztworu kreatyniny stężonym roztworem chlorku złotowego, rozpuszcza się łatwo w alkoholu i wodzie, nie rozpuszcza w eterze. Chloroplatynian $(C_4H_7N_3O)_2, H_2PtCl_6$ rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu.

Kreatynina wytwarza też połączenia z solami ciężkich metali n. p. $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$ tworzy się przy zmieszaniu alkoholowego roztworu kreatyniny z możliwie obojętnym roztworem chlorku cynkowego.

Szereg soli metalicznych ulega pod wpływem kreatyniny redukcji, n. p. tlenek rtęciowy przemienia się w rtęć, chlorek złotowy wydziela złoto (przy ogrzewaniu). Redukcji ulegają również alkaliczne roztwory miedziowe.

Kreatynina jest stałym składnikiem moczu ludzkiego. Produkcja dzienna wynosi 1·8—2·4 gr.

Wyosobnienie kreatyniny w moczu uskutecznia się według przepisu Folina[1]). Na każdy litr moczu dodaje się 18 gr. kwasu pikrynowego, rozpuszczonego w około 50 cm^3 alkoholu. Płyn miesza się tak długo (wystrzegając się dotknięcia ścianek naczynia pręcikiem szklannym) dopóki nie zaczną się wydzielać kryształki. Po około $^3/_4$ godziny kreatynina wydziela się prawie całkowicie w postaci trudno rozpuszczalnego, drobnoziarnistego pikrynianu. Płyn ponad osadem zwykle jest mętny z powodu wydzielonego kwasu moczowego; odlewa się go, a osad zbiera na sączku i dokładnie płócze nasyconym roztworem kwasu pikrynowego. Wilgotny jeszcze osad waży się, umieszcza w moździerzu, dodaje połowę tej ilości dwuwęglanu potasowego i dokładnie rozciera, po dodaniu około 150 cm^3 wody na każde 4 litry zużytego moczu. Pod wpływem dwuwęglanu potasowego połączenie kreatyniny z kwasem pikrynowym ulega rozkładowi. Ten ostatni wydziela się w postaci trudno rozpuszczalnej soli, a kreatynina ulega rozpuszczeniu. Przesącz od pikrynianu potasowego zakwasza się słabo 20%-wym kwasem siarkowym, zadaje dwoma objętościami alkoholu metylowego lub etylowego i odbarwia węglem kostnym (stosując około 50 gr. węgla na 3 l. moczu). Po kilku minutach odsącza się węgiel kostny wraz z wydzielonym pod wpływem alkoholu siarczanem potasowym. Do roztworu kreatyniny dodaje się następnie stężonego roztworu chlorku cynkowego i pozostawia płyn w spokoju do dnia następnego. Osad odsącza się i przemywa 50% alkoholem, rozdziela w wodzie i gotuje z tlenkiem ołowiawym, przez co utworzy się $PbCl_2$ i $Zn(OH)_2$ i wolna kreatynina. Płyn

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **41**, 235 (1904).

sączy się bardzo trudno; niedogodności tej można zapobiec przepuszczając przez płyn przed filtrowaniem siarkowodór, który zabarwi cały osad na czarno. Teraz się sączy, a przesącz uwalnia w zupełności od ołowiu przez działanie siarkowodoru. Przesącz od PbS zawiera mieszaninę kreatyny i kreatyniny na skutek częściowej przemiany tej ostatniej w pierwszą. Pragnąc odwrócić tę przemianę, postępuje się jak następuje: na każde 4 gr. mieszaniny obu ciał dodaje się 50 cm³ $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 i odparowuje, gotując tak dalece, aby pozostały płyn miał objętość dodanego uprzednio kwasu siarkowego. Pozostałość ogrzewa się jeszcze przez 48 godzin na kąpieli wodnej. Wreszcie dodaje się wodzianu barowego tyle, aby kw. siarkowy przemienić w $BaSO_4$ (nie więcej!), odsącza $BaSO_4$ i przesącz szybko koncentruje, poczem przy oziębieniu wydzieli się krystaliczna kreatynina, którą można oczyścić, krystalizując jeszcze dwukrotnie w gorącej wodzie.

Do wykrywania kreatyniny służą jeszcze dwie następujące reakcje barwne.

Reakcja Weyla[1]). Badany płyn zadaje się kilkoma kroplami rozcieńczonego roztworu nitroprusydku sodowego, następnie dodaje kroplami rozcieńczonego ługu sodowego. W razie obecności kreatyniny płyn zabarwia się na rubinowo-czerwono, a po pewnym czasie na jasno-żółto.

Reakcja Jaffégo[2]). Roztwór badany zadaje się roztworem kwasu pikrynowego i kilkoma kroplami rozcieńczonego ługu sodowego. W razie obecności kreatyniny płyn zabarwia się na czerwono, lecz po dłuższem staniu barwa stopniowo zanika.

Ilościowo oznacza się kreatyninę według metody Folina[3]), skombinowanej z metodą Jaffégo, t. j. kreatyninę wydziela się zapomocą kwasu pikrynowego, a ilość jej oznacza kolorymetrycznie, przyczem natężenie zabarwienia porównywa się w kolorymetrze z roztworem dwuchromianu potasowego, gdyż stwierdzono, że 10 mg kreatyniny, rozpuszczonych w 10 cm³ wody i zadanych 15 cm³ nasyconego roztworu kwasu pikrynowego

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**, 2175 (1878).
[2]) Z. f. physiol. Ch. **10**, 399 (1886).
[3]) Tamże, **41**, 223 (1914). Amer. Journ. of Physiol, **13**, 38, 118 (1905).

i 4—8 cm^3 10%-go ługu sodowego, daje maksymalne natężenie zabarwienia po 5—10 minutach i że płyn ten, rozcieńczony do 500 cm^3, daje w warstwie grubości 8 mm, w świetle przenikającem płyn, takie same zabarwienie, jak 8 mm warstwa $\frac{n}{2}$ roztworu dwuchromianu potasowego. Metoda jest następująca: $\frac{n}{2}$ roztwór dwuchromianu potasowego wlewa się do rurki kolorymetru i nastawia dokładnie na wysokość 8 mm. Następnie umieszcza się 10 cm^3 badanego moczu w kolbce miarowej na 500 cm^3 i dodaje 15 cm^3 roztworu pikrynowego i 5 cm^3 ługu sodowego. Roztwór kłóci się kilkakrotnie i pozostawia w spokoju na 5 minut, poczem wypełnia się kolbę wodą do marki, miesza, wlewa do drugiej rurki kolorymetru i wykonywa pomiar. Gdyby się okazało, że warstwa płynu kreatyninowego była niższą, aniżeli 5 mm, wówczas powtarza się eksperyment, biorąc tylko 5 cm^3 moczu.

Pragnąc oznaczyć kreatynę obok kreatyniny, zadaje się mocz podwójną objętością normalnego kwasu solnego i ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu 3—4 godzin. Kreatyna przemieni się przytem w kreatyninę. Jeżeli w tej próbie oznaczy się ogólną ilość kreatyniny, a w innej próbie moczu kreatyninę pierwotnie w moczu zawartą, wówczas z otrzymanych wyników obliczyć można ilość kreatyniny wytworzonej z kreatyny, a zatem i ostatnią, mnożąc ilość kreatyniny przez spółczynnik 1·16.

VIII. Kwasy aminowe zawierające siarkę.

a) l-Cystyna.

$$\begin{array}{lll} CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2 & & \\ \vert \qquad\qquad\quad \vert & & \\ CH\,.\,NH_2 \quad CH\,.\,NH_2 & = C_6H_{12}N_2S_2O_4. & \\ \vert \qquad\qquad\quad \vert & & \\ COOH \qquad COOH & & \end{array}$$

Z pośród 3 optycznych znanych izomerów, w moczu spotkano tylko l-cystynę. Jest to ciało trudno rozpuszczalne w wodzie; w alkoholu, acetonie i eterze się nie rozpuszcza. Łatwo się rozpuszcza w alkaljach, amonjaku, węglanach alkaljów, także w kwasach mineralnych i silniejszych organicznych, jak kwas szczawiowy. Cystyna krystalizuje się we wrzącym rozcieńczonym amonjaku w postaci romboedrów.

Cystyna skręca silnie w lewo; miarę skręcania oznacza się zwykle w roztworach kwasu solnego, gdyż w zimnej wodzie cystyna rozpuszcza się zbyt słabo. Roztwory 0·8—2% w kwasie solnym o zawartości 11·2% HCl dały $[\alpha]_D^{20} = -205{\cdot}86^0$ [1]). Cystyna tworzy sole zarówno z kwasami, jak zasadami, jak:

$$C_6H_{12}N_2S_2O_4 \,.\, 2\,HCl, \quad C_6H_{10}N_2S_2O_4Cu \text{ i t. d.}$$

Ester metylowy cystyny jest płynem gęstym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze, trudno w eterze naftowym. Chlorowodorek krystalizuje się w alkoholu metylowym, po dodaniu eteru, w pryzmach bezbarwnych o p. t. 170°. Ester etylowy również jest syropem. Chlorowodorek krystalizuje się w białych igiełkach o p. t. 185°.

Benzoilocystyna rozpuszcza slę w wodzie bardzo trudno, łatwo w alkaljach; z alkalicznych roztworów strąca się przez kwasy w postaci galarety. Krystalizuje się w alkoholu w postaci delikatnych igiełek.

β-Naftalenosulfocystyna $C_6H_{10}N_2S_2O_4(SO_2 \,.\, C_{10}H_7)_2$ rozpuszcza się trudno w wodzie i zimnym alkoholu, łatwo w gorącym. P. t. 226°—230°.

Feniloizocyjanian cystyny $C_6H_{10}N_2S_2O_4(CO \,.\, NHC_6H_5)_2$ krystalizuje się w acetonie w postaci igiełek o p. t. 160°.

Według Goldmanna i Baumanna [2]) cystyna znajduje się w każdym moczu, aczkolwiek w bardzo małych ilościach. Patologiczne zawierają ją dość często, niekiedy w towarzystwie kadaweryny i putrescyny.

W celu wykrycia cystyny w moczu, trzeba ją wyosobnić w stanie czystym. W razie obecności nieco większych ilości wystarczy w tym celu pozostawić zakwaszony kwasem octowym mocz przez kilka dni w lodowni. Leucyna i tyrozyna mogą się wprawdzie również w tych warunkach wydzielić, pierwsza zwłaszcza wówczas, gdy mocz zawierał zbyt mało kwasu octowego. Tyrozynę można oddzielić od cystyny działaniem gorącego 10%-wego amonjaku, w którym cystyna się rozpuści, a tylko mało tyrozyny. Roztwór amonjakalny zadaje się kwa-

---

[1]) Fischer i Suzuki znaleźli w roztworze normalnym kwasu solnego w 3% koncentracji $[\alpha]_D^{20} = -221{\cdot}9^0$.

[2]) Z. f. physiol. Ch. 12, 254 (1888).

i 4—8 cm^3 10$^0/_0$-go ługu sodowego, daje maksymalne natężenie zabarwienia po 5—10 minutach i że płyn ten, rozcieńczony do 500 cm^3, daje w warstwie grubości 8 mm, w świetle przenikającem płyn, takie same zabarwienie, jak 8 mm warstwa $\frac{n}{2}$ roztworu dwuchromianu potasowego. Metoda jest następująca: $\frac{n}{2}$ roztwór dwuchromianu potasowego wlewa się do rurki kolorymetru i nastawia dokładnie na wysokość 8 mm. Następnie umieszcza się 10 cm^3 badanego moczu w kolbce miarowej na 500 cm^3 i dodaje 15 cm^3 roztworu pikrynowego i 5 cm^3 ługu sodowego. Roztwór kłóci się kilkakrotnie i pozostawia w spokoju na 5 minut, poczem wypełnia się kolbę wodą do marki, miesza, wlewa do drugiej rurki kolorymetru i wykonywa pomiar. Gdyby się okazało, że warstwa płynu kreatyninowego była niższą, aniżeli 5 mm, wówczas powtarza się eksperyment, biorąc tylko 5 cm^3 moczu.

Pragnąc oznaczyć kreatynę obok kreatyniny, zadaje się mocz podwójną objętością normalnego kwasu solnego i ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu 3—4 godzin. Kreatyna przemieni się przytem w kreatyninę. Jeżeli w tej próbie oznaczy się ogólną ilość kreatyniny, a w innej próbie moczu kreatyninę pierwotnie w moczu zawartą, wówczas z otrzymanych wyników obliczyć można ilość kreatyniny wytworzonej z kreatyny, a zatem i ostatnią, mnożąc ilość kreatyniny przez spółczynnik 1·16.

VIII. Kwasy aminowe zawierające siarkę.

a) l-Cystyna.

$$\begin{array}{lll} CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—} & CH_2 & \\ | & | & \\ CH\,.\,NH_2 & CH\,.\,NH_2 & = C_6H_{12}N_2S_2O_4. \\ | & | & \\ COOH & COOH & \end{array}$$

Z pośród 3 optycznych znanych izomerów, w moczu spotkano tylko l-cystynę. Jest to ciało trudno rozpuszczalne w wodzie; w alkoholu, acetonie i eterze się nie rozpuszcza. Łatwo się rozpuszcza w alkaljach, amonjaku, węglanach alkaljów, także w kwasach mineralnych i silniejszych organicznych, jak kwas szczawiowy. Cystyna krystalizuje się we wrzącym rozcieńczonym amonjaku w postaci romboedrów.

Cystyna skręca silnie w lewo; miarę skręcania oznacza się zwykle w roztworach kwasu solnego, gdyż w zimnej wodzie cystyna rozpuszcza się zbyt słabo. Roztwory 0·8—2% w kwasie solnym o zawartości 11·2% HCl dały $[\alpha]_D^{20} = -205·86^0$ [1]). Cystyna tworzy sole zarówno z kwasami, jak zasadami, jak:

$C_6H_{12}N_2S_2O_4 . 2 HCl$, $C_6H_{10}N_2S_2O_4Cu$ i t. d.

Ester metylowy cystyny jest płynem gęstym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze, trudno w eterze naftowym. Chlorowodorek krystalizuje się w alkoholu metylowym, po dodaniu eteru, w pryzmach bezbarwnych o p. t. 170°.

Ester etylowy również jest syropem. Chlorowodorek krystalizuje się w białych igiełkach o p. t. 185°.

Benzoilocystyna rozpuszcza slę w wodzie bardzo trudno, łatwo w alkaljach; z alkalicznych roztworów strąca się przez kwasy w postaci galarety. Krystalizuje się w alkoholu w postaci delikatnych igiełek.

β-Naftalenosulfocystyna $C_6H_{10}N_2S_2O_4(SO_2 . C_{10}H_7)_2$ rozpuszcza się trudno w wodzie i zimnym alkoholu, łatwo w gorącym. P. t. 226°—230°.

Feniloizocyjanian cystyny $C_6H_{10}N_2S_2O_4(CO . NHC_6H_5)_2$ krystalizuje się w acetonie w postaci igiełek o p. t. 160°.

Według Goldmanna i Baumanna [2]) cystyna znajduje się w każdym moczu, aczkolwiek w bardzo małych ilościach. Patologiczne zawierają ją dość często, niekiedy w towarzystwie kadaweryny i putrescyny.

W celu wykrycia cystyny w moczu, trzeba ją wyosobnić w stanie czystym. W razie obecności nieco większych ilości wystarczy w tym celu pozostawić zakwaszony kwasem octowym mocz przez kilka dni w lodowni. Leucyna i tyrozyna mogą się wprawdzie również w tych warunkach wydzielić, pierwsza zwłaszcza wówczas, gdy mocz zawierał zbyt mało kwasu octowego. Tyrozynę można oddzielić od cystyny działaniem gorącego 10%-wego amonjaku, w którym cystyna się rozpuści, a tylko mało tyrozyny. Roztwór amonjakalny zadaje się kwa-

---

[1]) Fischer i Suzuki znaleźli w roztworze normalnym kwasu solnego w 3% koncentracji $[\alpha]_D^{20} = -221·9^0$.

[2]) Z. f. physiol. Ch. 12, 254 (1888).

i 4—8 cm^3 10%-go ługu sodowego, daje maksymalne natężenie zabarwienia po 5—10 minutach i że płyn ten, rozcieńczony do 500 cm^3, daje w warstwie grubości 8 mm, w świetle przenikającem płyn, takie same zabarwienie, jak 8 mm warstwa $\frac{n}{2}$ roztworu dwuchromianu potasowego. Metoda jest następująca: $\frac{n}{2}$ roztwór dwuchromianu potasowego wlewa się do rurki kolorymetru i nastawia dokładnie na wysokość 8 mm. Następnie umieszcza się 10 cm^3 badanego moczu w kolbce miarowej na 500 cm^3 i dodaje 15 cm^3 roztworu pikrynowego i 5 cm^3 ługu sodowego. Roztwór kłóci się kilkakrotnie i pozostawia w spokoju na 5 minut, poczem wypełnia się kolbę wodą do marki, miesza, wlewa do drugiej rurki kolorymetru i wykonywa pomiar. Gdyby się okazało, że warstwa płynu kreatyninowego była niższą, aniżeli 5 mm, wówczas powtarza się eksperyment, biorąc tylko 5 cm^3 moczu.

Pragnąc oznaczyć kreatynę obok kreatyniny, zadaje się mocz podwójną objętością normalnego kwasu solnego i ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu 3—4 godzin. Kreatyna przemieni się przytem w kreatyninę. Jeżeli w tej próbie oznaczy się ogólną ilość kreatyniny, a w innej próbie moczu kreatyninę pierwotnie w moczu zawartą, wówczas z otrzymanych wyników obliczyć można ilość kreatyniny wytworzonej z kreatyny, a zatem i ostatnią, mnożąc ilość kreatyniny przez spółczynnik 1·16.

VIII. Kwasy aminowe zawierające siarkę.

a) l-Cystyna.

$$\begin{array}{lcl} CH_2-S-S- & CH_2 & \\ | & | & \\ CH.NH_2 & CH.NH_2 & = C_6H_{12}N_2S_2O_4. \\ | & | & \\ COOH & COOH & \end{array}$$

Z pośród 3 optycznych znanych izomerów, w moczu spotkano tylko l-cystynę. Jest to ciało trudno rozpuszczalne w wodzie; w alkoholu, acetonie i eterze się nie rozpuszcza. Łatwo się rozpuszcza w alkaljach, amonjaku, węglanach alkaljów, także w kwasach mineralnych i silniejszych organicznych, jak kwas szczawiowy. Cystyna krystalizuje się we wrzącym rozcieńczonym amonjaku w postaci romboedrów.

Cystyna skręca silnie w lewo; miarę skręcania oznacza się zwykle w roztworach kwasu solnego, gdyż w zimnej wodzie cystyna rozpuszcza się zbyt słabo. Roztwory 0·8—2% w kwasie solnym o zawartości 11·2% HCl dały $[\alpha]_D^{20} = -205{\cdot}86^{\circ}$ [1]). Cystyna tworzy sole zarówno z kwasami, jak zasadami, jak:

$C_6H_{12}N_2S_2O_4 . 2HCl$, $C_6H_{10}N_2S_2O_4Cu$ i t. d.

Ester metylowy cystyny jest płynem gęstym, łatwo rozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze, trudno w eterze naftowym. Chlorowodorek krystalizuje się w alkoholu metylowym, po dodaniu eteru, w pryzmach bezbarwnych o p. t. 170°.

Ester etylowy również jest syropem. Chlorowodorek krystalizuje się w białych igiełkach o p. t. 185°.

Benzoilocystyna rozpuszcza się w wodzie bardzo trudno, łatwo w alkaljach; z alkalicznych roztworów strąca się przez kwasy w postaci galarety. Krystalizuje się w alkoholu w postaci delikatnych igiełek.

β-Naftalenosulfocystyna $C_6H_{10}N_2S_2O_4(SO_2 . C_{10}H_7)_2$ rozpuszcza się trudno w wodzie i zimnym alkoholu, łatwo w gorącym. P. t. 226°—230°.

Feniloizocyjanian cystyny $C_6H_{10}N_2S_2O_4(CO . NHC_6H_5)_2$ krystalizuje się w acetonie w postaci igiełek o p. t. 160°.

Według Goldmanna i Baumanna [2]) cystyna znajduje się w każdym moczu, aczkolwiek w bardzo małych ilościach. Patologiczne zawierają ją dość często, niekiedy w towarzystwie kadaweryny i putrescyny.

W celu wykrycia cystyny w moczu, trzeba ją wyosobnić w stanie czystym. W razie obecności nieco większych ilości wystarczy w tym celu pozostawić zakwaszony kwasem octowym mocz przez kilka dni w lodowni. Leucyna i tyrozyna mogą się wprawdzie również w tych warunkach wydzielić, pierwsza zwłaszcza wówczas, gdy mocz zawierał zbyt mało kwasu octowego. Tyrozynę można oddzielić od cystyny działaniem gorącego 10%-wego amonjaku, w którym cystyna się rozpuści, a tylko mało tyrozyny. Roztwór amonjakalny zadaje się kwa-

---

[1]) Fischer i Suzuki znaleźli w roztworze normalnym kwasu solnego w 3% koncentracji $[\alpha]_D^{20} = -221{\cdot}9^{\circ}$.

[2]) Z. f. physiol. Ch. 12, 254 (1888).

sem octowym w celu zobojętnienia większej części amonjaku; tyrozyna wówczas ulegnie wydzieleniu, przesącz zaś przesyca się kwasem octowym, poczem wydzieleniu ulegnie cystyna.

Cystynę można też wyosobnić z moczu zapomocą połączenia benzoilowego lub β-naftalenosulfonowego. W razie obecności kadaweryny i putrescyny w moczu, towarzyszyć będą wspomnianym połączeniom cystyny także benzoilowe lub naftalenosulfonowe pochodne dwuaminów. Rozdzielenie tych ciał uskutecznia się jednak na tej zasadzie, że tylko benzoilowa, względnie naftalenosulfonowa pochodna cystyny rozpuszcza się w alkaljach. Ilościowe oznaczenie cystyny wykonywa się według metody Gaskella[1]). Ponieważ cystyna zwykle częściowo wydziela się w stanie krystalicznym z moczu, należy badać oddzielnie osad i przesącz od niego. Osad przemywa się małą ilością wody, traktuje na sączku $2^1/_2$%-wym roztworem amonjaku i popłókuje wodą. Uzyskany przesącz zadaje się taką samą objętością acetonu, zakwasza kwasem octowym i pozostawia w spokoju w ciągu 3—4 dni. Wykrystalizowaną cystynę zbiera się na ważonym sączku, przemywa wodą, suszy w 80° i waży.

Część cystyny rozpuszczoną w moczu oznacza się dalej tak: 200 cm^3 przesączu od pierwotnych kryształków cystyny alkalizuje się i zadaje chlorkiem wapniowym w celu usunięcia głównej masy szczawianów i fosforanów. Przesącz od tych ostatnich zadaje się równą objętością acetonu i zakwasza słabo kwasem octowym, poczem cystyna wydzieli się w stanie krystalicznym (w zupełności po 3—4 dniach). Osad sączy się, suszy i waży.

β) Cysteina (α-aminotiomleczny kwas).

$$\begin{array}{l} CH_2 . SH \\ | \\ CH . NH_2 = C_3H_7NSO_2. \\ | \\ COOH \end{array}$$

Cysteina jest produktem redukcji cystyny, w moczu dotychczas jej nie znaleziono.

---

[1]) Journ. of Physiol. 36, 142 (1907).

IX. Amidy kwasowe moczu.

$$a)\ \text{Mocznik}\ CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = CH_4N_2O.$$

Najważniejszym przedstawicielem tej grupy ciał w moczu jest mocznik, czyli dwuamid kwasu węglowego. Otrzymuje się go albo przez ogrzewanie cyjanianu amonowego (synteza Wöhlera), albo z fosgenu i amonjaku (synteza Jakóba Natansona).

Mocznik rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze. Krystalizuje się w długich pryzmach układu tetragonalnego. Topi się, ulegając rozkładowi (wydzielając NH_3), w temp. 132°. Reaguje obojętnie, lecz łączy się z kwasami, dając sole reagujące kwaśno. Z pośród nich na wyszczególnienie zasługuje: azotan mocznika $CH_4N_2O . HNO_3$, który się tworzy przy zmieszaniu wodnego, dostatecznie stężonego roztworu mocznika ze stężonym kwasem azotowym. Sól fosforowolframowa wytwarza się przy zmieszaniu 5% roztworu mocznika z kwasem solnym i fosforowolframowym, w postaci trudno rozpuszczalnego osadu. Szczawian mocznika $2\,CH_4N_2O . C_2H_2O_4$ wytwarza się przy zmieszaniu wodnych lub alkoholowych roztworów mocznika z kwasem szczawiowym. Sól ta rozpuszcza się trudno w zimnej, łatwo we wrzącej wodzie, wcale nie w eterze. Pikrynian mocznika $CH_4N_2O . C_6H_3N_3O_7$ krystalizuje się w alkoholu w postaci delikatnych igiełek o p. t. 142°.

Znane są też połączenia mocznika z solami ciężkich metali, z pośród których zwłaszcza połączenia rtęciowe zasługują na uwagę. Jedna z takich soli ma skład $(CH_4N_2O)_2 . Hg(NO_3)_2 . HgO$, i otrzymuje się przy zmieszaniu roztworu azotanu mocznika z roztworem azotanu rtęciowego. Inną, składu $(CH_4N_2O)_2 . Hg(NO_3)_2 . 2\,HgO$, otrzymuje się, mieszając roztwór mocznika z rozcieńczonym roztworem azotanu rtęciowego; powstaje przytem osad, który w temp. 40—50° przemienia się w blaszki krystaliczne. Trzecią wreszcie sól

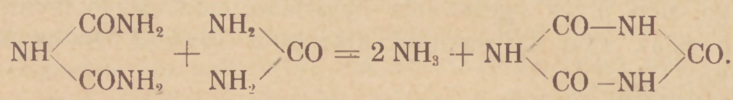
$$(CH_4N_2O)_2 . Hg(NO_3)_2 . 3\,HgO$$

otrzymuje się przy strącaniu bardzo rozcieńczonych roztworów mocznika rozcieńczonym roztworem azotanu rtęciowego;

związek ten przedstawia się w postaci ziarnistego proszku krystalicznego.

Mocznik ulega łatwo różnym przemianom chemicznym. Ogrzany ponad punkt topliwości wydziela amonjak, przemieniając się w biuret i kwas cyjanurowy:

$$NH_2 . CO . NH_2 + NH_2 . CO . NH_2 = NH_3 + NH_2 . CO . NH . CO . NH_2$$



Stop otrzymany rozpuszcza się łatwo w ługu sodowym, a roztwór, zadany małą ilością siarczanu miedziowego, zabarwia się na czerwono-fioletowo.

Przy ogrzewaniu z kwasem fosforowym do 150° mocznik przemienia się w węglan amonowy. Tę samą przemianę uskutecznia enzym t. zw. ureaza, znajdująca się w pewnych drobnoustrojach, powodująca t. zw. amonjakalną fermentację moczową. Przy gotowaniu wodnych roztworów mocznika z zasadami wydziela się amonjak. Kwas azotawy rozkłada mocznik na azot, CO_2 i H_2O:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2 N_2 + 2 H_2O.$$

Podobna reakcja zachodzi pod wpływem podbrominu sodowego:

$$CO(NH_2)_2 + 3 NaOBr = CO_2 + N_2 + 2 H_2O + 3 NaBr.$$

Ilość mocznika, produkowanego przez ustrój człowieka, zależy od zawartości ciał białkowych w pożywieniu; zwykle produkcja mężczyzny wynosi 30—35 gr. i azot mocznikowy stanowi u zdrowego człowieka 84—91% ogólnej ilości azotu. W stanach chorobowych stosunek ten znacznie się zmienia, w niektórych n. p. chorobach wątroby ilość azotu amonjaku powiększa się kosztem mocznika.

Otrzymanie mocznika z moczu.

Do możliwie całkowitego wydzielenia mocznika z moczu nadaje się zwłaszcza metoda Lippicha[1]). Mocz zadaje się

[1]) Z. f. physiol. Ch. 48, 160 (1906).

równą objętością mieszanki barowej według Mörnera-Sjöquista (nasycony roztwór chlorku barowego, w którym rozpuszczono 5% wodorotlenku barowego), a następnie 20 objęt. mieszaniny, złożonej z 1 części eteru i 2 części alkoholu. Całość kłóci się często w ciągu 48 godzin. Po odstaniu się osadu odlewa się płyn lub odciąga zapomocą lewaru i natychmiast nasyca bezwodnikiem węglowym. Osad się odsącza a przesącz łączy z główną masą płynu. Przesącz od $BaCO_3$ odparowywa się w próżni do 40°, pozostałość suszy w próżni nad kwasem siarkowym, dobrze proszkuje i ponownie umieszcza na pewien czas w eksykatorze. Proszek wyciąga się następnie abs. alkoholem, przesącz odparowywa w próżni w 40°, a obecnie otrzymaną pozostałość ekstrahuje po sproszkowaniu mieszaniną eteru i alkoholu (1:1). Po odparowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu pozostałości ekstrahuje się mieszaniną równych ilości alkoholu etylowego i amylowego, a alkohol etylowy ekstraktu usuwa przez ogrzewanie i przepuszczenie prądu powietrza. Gdyby przytem zaczęły się wydzielać z alkoholu amylowego kryształy, należy dodać nieco amylowego alkoholu, aby spowodować ich rozpuszczenie. Do przesączonego roztworu amyloalkoholowego dodaje się następnie sproszkowanego bezwodnego kwasu szczawiowego w znacznym nadmiarze i 2—3-krotną ilość eteru, destylowanego nad sodem metalicznym, nasyconego również kwasem szczawiowym. Wilgoć powietrza należy przy wszystkich operacjach o ile możności wykluczyć. Po 24 godzinach odsącza się wydzielony szczawian mocznikowy i kwas szczawiowy, przemywa osad nasyconym roztworem eterowym kw. szczawiowego, rozpuszcza w wodzie i zadaje wodzianem wapniowym. Z chwilą gdy odczyn płynu stanie się obojętny, odsącza się szczawian wapniowy, a przesącz odparowywa w prądzie powietrznym. Podczas koncentracji płynu wydzielą się jeszcze małe ilości szczawianu wapniowego. Przesącz odparowywa się wreszcie do suchości i w ten sposób otrzymuje zupełnie czysty mocznik.

Sposoby wykrywania mocznika. W płynach dostatecznie stężonych można wykazać mocznik przez dodanie kwasu azotowego, który wytworzy azotan, krystalizujący się w charakterystycznych, sześciobocznych tafelkach. Mocz wykaże tę próbę dopiero po skoncentrowaniu.

Do wrażliwych należy reakcja biuretowa, do której potrzeba wszakże naprzód mocznik wyosobnić. Mocznik ogrzewa się w próbówce tak długo, dopóki uprzednio płynny stop nie ulegnie zestaleniu. Utworzoną masę rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym i zadaje kilku kroplami bardzo rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego. Zabarwienie czerwone lub czerwono-fioletowe wykaże obecność biuretu.

Próbę furfurolową na mocznik wykonywa się jak następuje: kryształ mocznika oblewa się stężonym roztworem wodnym furfurolu i dodaje kroplę kwasu solnego 20%-go. Natychmiast powstanie zabarwienie żółte, które niebawem przemieni się w zielone, błękitne i fiołkowe, a w końcu purpurowo-fioletowe.

Do najwrażliwszych zaliczyć trzeba reakcję Lüdy'ego[1] na mocznik. Płyn badany odparowywa się, a mocznik ekstrahuje alkoholem; alkoholowy płyn zadaje się roztworem o-nitrobenzoesowego aldehydu w alkoholu, odparowuje do sucha, oblewa alkoholem, ogrzewa krótki czas i alkohol odlewa. Ekstrakcję tę alkoholem powtarza się jeszcze dwukrotnie w celu usunięcia nadmiaru odczynnika. Jeżeli mocznik był obecny, wówczas punkt kondensacji jego z o-nitroaldehydem benzoesowym, mianowicie dwuureid nitrobenzylidenowy pozostanie nierozpuszczony w postaci grudek silnie przylegających do ścianek naczynia. Grudki owe oblewa się małą ilością roztworu chlorowodorku fenilohydrazynu, 5—10 kroplami kwasu solnego 10%-go i ogrzewa do wrzenia. W razie obecności dwuureidu płyn zabarwi się natychmiast na czerwono wskutek utworzenia się fenilohydrazonu o-nitrobenzoesowego aldehydu.

Ilościowe oznaczenie mocznika.

Metody, służące do ilościowego oznaczenia mocznika, można podzielić na dwie grupy: pośrednie i bezpośrednie. Przy pomocy pierwszych oznacza się mocznik z ilości azotu wywiązanego z moczu, pozbawionego wszelkich innych ciał azotowych, z wyjątkiem amonjaku, a przy pomocy drugich usunięcie owych ciał nie jest potrzebne.

---

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1889, IIb, 191.

Metody pośrednie.

Do usunięcia niektórych azotowych składników moczu służy między innemi kwas fosforowolframowy. Odczynnik ten przygotowuje się w ten sposób, iż do 9 części 10%-go kwasu fosforowolframowego daje się 1 część 25%-go kwasu solnego. Zanim płyn zastosujemy w analizie, należy się przekonać czy nie strąca mocznika, gdyż zdarzają się preparaty kwasu fosforowolframowego, które to czynią. Równe ilości odczynnika i 2—4%-go roztworu mocznika miesza się z sobą w dobrze zamkniętej kolbie. Roztwór powinien pozostać klarowny nawet po dłuższem staniu.

Strącenie moczu zapomocą kw. fosforowolframowego uskutecznia się według Pflügera[1]) w następujący sposób: 1 objętość moczu, n. p. 50 cm^3, miesza się z 2 objętościami kw. fosforowolframowego. Po 5 minutach odsącza się małą próbkę i dodaje ponownie nieco odczynnika w celu przekonania się, czy strącenie jest kompletne; płyn powinien zachować przeźroczystość. Jeżeli się okaże męt, należy dodać jeszcze jednę objętość kwasu, najczęściej jednak wystarczą ogółem dwie. Mieszaninę pozostawia się na 24 godziny w spokoju. Po tym czasie sączy się, a przesącz (I) zadaje się w moździerzu proszkowanym wodzianem wapniowym, dokładnie rozciera w celu wytworzenia odczynu alkalicznego i sączy (II). Gdyby płyn przy traktowaniu wodorotlenkiem wapniowym zabarwił się na błękitno, wówczas czeka się z sączeniem dopóki zabarwienie nie zniknie, co niekiedy wymaga dłuższego czasu (kilku godzin). Uzyskany płyn rozcieńcza się następnie nieznacznie do pewnej określonej objętości i w 10 cm^3 bada na obecność amonjaku. Jeżeli próba okaże jego nieobecność, wówczas przystępuje się do oznaczenia mocznika jedną z poniżej podanych metod w całej masie płynu. Jeżeli NH_3 okaże się obecny, wówczas pozostały płyn dzieli się na dwie części: w jednej oznacza się ogólną ilość azotu, w drugiej amonjak i z otrzymanych dat oblicza zawartość mocznika. Wynik dodatni lub ujemny próby na amonjak zależy od własności użytego kwasu fosforowolframowego; niektóre preparaty mają zdolność strącania soli amonowych,

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. 38, 622 (1866); 44, 110 (1889). Schöndorf, tamże, 62, 55 (1895).

a inne nie. Zresztą zaznaczyć należy, że kwas ten w każdym razie nie strąca alantoiny, oksyproteinowych kwasów, kw. oksalurowego, hipurowego i aminokwasów. Bezwzględnie ścisłych wyników metoda powyższa dać zatem nie może.

Jeżeli cukier jest obecny w moczu, wówczas rezultaty mocznikowe są zbyt niskie, albowiem ciała huminowe, tworzące się z cukru pod wpływem kwasów, wiążą część amonjaku pochodzącego z mocznika. Postępuje się wtedy jak następuje. Mocz rozcieńcza się wodą tak dalece, aby zawartość cukru w płynie wynosiła najwyżej 1°/₀ i strąca następnie kwasem fosforowolframowym. Przesącz od osadu fosforowolframowego, zadaje się niezbyt małym nadmiarem sproszkowanego $Ca(OH)_2$, sączy i otrzymuje roztwór prawie zupełnie wolny od cukru. Dalsze postępowanie jak wyżej.

Metoda Mörnera i Sjöquista[1]) posługuje się mieszanką barową, zawierającą w nasyconym roztworze chlorku barowego 5°/₀ wodorotlenku barowego.

5 cm^3 moczu zadaje się w kolbce 5-oma cm^3 mieszanki barowej i następnie 100 cm^3 mieszaniny, złożonej z 2 części 90°/₀-go alkoholu i 1 części eteru. Osad się sączy i przemywa mieszaniną alkoholu i eteru. Z przesączu usuwa się alkohol i eter w temperaturze najwyżej 55°, ogrzewając na kąpieli wodnej o temp. najwyżej 60°. Gdy objętość płynu wyniesie 25 cm^3, dodaje się nieco wody i palonej magnezji i paruje dalej tak długo, jak wydzielające się pary dają odczyn alkaliczny. Stadjum to uzyskuje się z reguły wówczas, gdy objętość płynu spadnie do 15 lub 10 cm^3. Amonjak, obecny w moczu w postaci soli amonowych, ulega w ten sposób wydzieleniu, a płyn, rozcieńczony wodą, może być użyty bezpośrednio do oznaczenia mocznika. W razie obecności cukru w moczu należy i tę metodę zmodyfikować: 5 cm^3 moczu traktuje się 1·5 gr. sproszkowanego wodorotlenku barowego [w razie obecności 10°/₀ cukru nawet 2 gr. $Ba(OH)_2$], wstrząsa się silnie, aby spowodować rozpuszczenie jak największej ilości wodorotlenku, następnie dodaje alkoholu i eteru i postępuje dalej, jak wyżej opisano.

Zapomocą tej metody strącają się z moczu wszystkie ciała

[1]) Skand. Archiv. f. Physiol. 2, 440 (1890).

azotowe, z wyjątkiem mocznika, amonjaku, kwasu hipurowego i kreatyniny.

Oznaczenie mocznika w płynach, uzyskanych metodą Pflügera lub Mörnera i Sjöquista, wykonywa się na zasadzie własności mocznika rozszczepiania się pod wpływem kwasów w wyższej temperaturze na amonjak, albo też metodą Kjeldahla. Rozszczepienie owo można uskutecznić zapomocą kilku sposobów.

1. Zapomocą kwasu fosforowego[1]). Do kolbki Erlenmeyera daje się 10 gr. krystalicznego kwasu fosforowego i tyle płynu mocznikowego, uzyskanego jedną z wyżej opisanych metod, ile odpowiada 5 cm³ moczu i ogrzewa w suszarce w ciągu 4½ godzin do temp. 150°. Czas ogrzewania liczy się od chwili wyparowania się całkowitego wody. Po ochłodzeniu rozpuszcza się zawartość kolby w ciepłej wodzie, umieszcza płyn w kolbie destylacyjnej i poddaje destylacji z ługiem sodowym, jak przy zwykłych oznaczeniach amonjaku.

2. Zapomocą chlorku magnezowego[2]). Ilość płynu uzyskanego metodą Pflügera lub Mörnera-Sjöquista, odpowiadającą 3 cm³ moczu, umieszcza się w kolbce Erlenmeyera o pojemności 200 cm³ i zadaje 20 gr. chlorku magnezowego[3]) i 2 cm³ stężonego kwasu solnego. Jeżeli objętość płynu wynosi więcej niż 3 cm³, co zwykle ma miejsce, wówczas poleca się przed dodaniem chlorku magnezowego odparowanie płynu do sucha po uprzedniem dodaniu kilku kropli kwasu solnego. Kolbkę łączy się z chłodnicą zwrotną, mającą za zadanie zatrzymanie części kwasu solnego podczas ogrzewania. Roztwór, zawierający mocznik, chlorek magnezowy i kwas solny, utrzymuje się następnie w gwałtownem wrzeniu w celu wyparowania większości wody; każda kropla spadającego z chłodnicy płynu powinna, stykając się z ogrzewaną masą, powodować syczenie. Z chwilą gdy to nastąpi, zmniejsza się płomień i ogrzewa słabiej w ciągu 45—60 minut. Po tym czasie mocznik z reguły ulega całkowicie rozłożeniu na amonjak. Te-

---

[1]) Schöndorf, Archiv f. d. g. Physiol. 62, 55 (1895).

[2]) Folin, Z. f. physiol. Ch. 32, 504 (1901); 36, 333 (1902); 37, 548 (1903).

[3]) Handlowe preparaty $MgCl_2$ często zawierają amonjak, należy je przed użyciem kontrolować.

raz dodaje się do ciepłej jeszcze masy wody przez chłodnicę, płyn przelewa do kolbki destylacyjnej i oznacza amonjak jak zwykle. Trudność polega przytem na tem, że oddestylowanie całkowite amonjaku jest w tych warunkach prawie niemożliwe, w każdym razie należy destylować w ciągu godziny lub nawet 70 minut.

3. Zapomocą chlorku litowego i kwasu solnego. Zamiast $MgCl_2$, stosowanego przez Folina, poleca de Saint Martin[1]) chlorek litowy, który nie zawiera nigdy soli amonowych, podczas gdy chlorek magnezowy często je zawiera, oprócz tego oddestylowanie amonjaku w tym przypadku uskutecznia się prędzej.

4. Przez ogrzewanie z kwasami pod ciśnieniem. Na możliwość całkowitego rozkładu mocznika na amonjak w tych warunkach wskazali Benedict i Gephart[2]); Henriqes zaś i Gammeltoft[3]) wykazali, że najlepsze rezultaty uzyskuje się wówczas, gdy płyn zawiera tyle kwasu mineralnego, ile potrzeba, aby związać wydzielony amonjak. Ostatnio wspomniani badacze polecają proceder następujący: przygotowuje się roztwór $10^0/_0$-wy kwasu fosforowolframowego w $\frac{n}{2}$ kwasie siarkowym i wypośrodkowuje ile tego płynu należy użyć, aby w zupełności strącić 5 cm^3 moczu. Następnie umieszcza się w kolbce mierniczej 100 cm-owej 10 cm^3 moczu, dodaje wymaganą ilość kwasu fosforowolframowego, rozcieńcza $\frac{n}{2}$ kwasem siarkowym do 100 cm^3 i dobrze miesza. Po pewnym czasie sączy się i umieszcza 10 cm^3 przesącza w próbówce ze szkła jenajskiego, którą zewnątrz owija się cynfolją i umieszcza w autoklawie; wreszcie ogrzewa się $1^1/_2$ godziny do 150^0, płyn po ochłodzeniu zadaje się węglanem sodowym i oznacza amonjak według metody Folina lub jakiejkolwiek innej.

Metody bezpośrednie.

Bezpośrednio można mocznik oznaczyć zapomocą kilku metod, z pośród których najwięcej rozpowszechniona jest me-

---

[1]) C. r. 58, 89 (1905).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1760 (1908).

[3]) Skand. Archiv f. Physiol. 28, 166 (1911).

toda t. zw. azotometryczna. Metoda ta polega na reakcji następującej, odbywającej się w roztworze alkalicznym:

$$CO\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 3BrONa = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

Wynikiem rozkładu mocznika pod wpływem podbrominu sodowego jest azot i bezwodnik węglowy; w postaci gazowej wydziela się atoli tylko pierwszy, gdyż bezwodnik węglowy łączy się z wodorotlenkiem sodowym, znajdującym się w płynie, tworząc węglan sodowy. O ilości mocznika można zatem sądzić z ilości wydzielonego azotu, który się w odpowiednim aparacie, t. zw. azotometrze, mierzy.

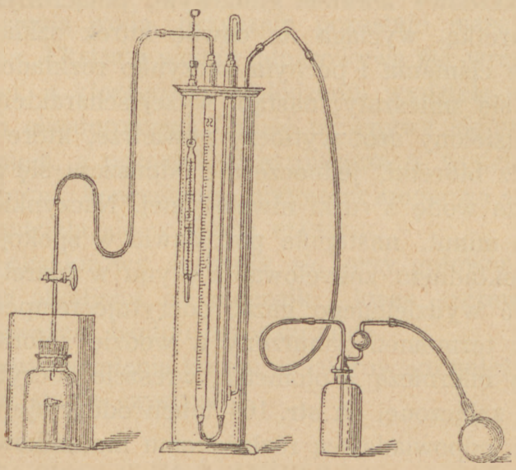


Fig. 56.

Wykonanie jest według A. Jollesa[1]) następujące: 10 cm^3 moczu sączonego umieszcza się w kolbce o pojemności 100 cm^3 i dodaje 30 cm^3 wody destylowanej, a następnie uprzednio wypośrodkowaną ilość kwasu fosforowolframowego[2]). Kolbkę sta-

[1]) Z. f. analyt. Cb. 39, 143 (1900).

[2]) Odczynnik ten przygotowuje się przez zmieszanie 100 cm^3 kw. solnego o ciężarze właściwym 1·124 i 900 cm^3 kw. fosforowolframowego (1:10). Ilość potrzebną oznacza się w ten sposób, że 10 cm^3 klarownego moczu zadaje się tak długo odczynnikiem, dopóki 1 cm^3 przesączu przestanie dawać zmętnienie z 3 kroplami odczynnika.

wia się na przeciąg 15 minut na kąpieli wodnej, często wstrząsając, poczem pozostawia się w spokoju na godzin 4. Wreszcie dopełnia się wodą pod znak mierniczy kolbki i miesza całość. Po odsączeniu przez suchy sączek odmierza się 25 cm^3 płynu — 2·5 cm^3 pierwotnego moczu, umieszcza go w zewnętrznej części naczynka rozkładowego azotometru (fig. 56) i alkalizuje, chłodząc, dodatkiem 25%-go ługu sodowego. Do wewnętrznej części naczynka daje się 30 cm^3 podbrominu sodowego [1]). Teraz napełnia się biuretkę mierniczą i rurkę niwelacyjną azotometru ze zbiornika wodą, zabarwioną jakimkolwiek trwałym barwnikiem, bacząc na to, aby w biuretce menisk dolny wody dotykał dokładnie znaku zerowego, zatyka naczynko rozkładowe korkiem gumowym, połączonym zapomocą rurki z biuretką, wyciąga na chwilę kurek szklanny, w celu wyrównania ciśnienia i pochyla naczynko rozkładowe tak, aby oba płyny się zmieszały; nastąpi wyżej scharakteryzowana reakcja. Wydzielony azot wytłoczy powietrze, które z kolei wyprze wodę z biuretki, jednocześnie odpuszcza się przez otwarcie ściskacza wodę z rurki niwelacyjnej. Naczynkiem wstrząsa się przez 5 minut, następnie pozostawia w spokoju na 10 minut i po dokładnem zniwelowaniu płynu w biuretce odczytuje się objętość wydzielonego gazu, odczytuje temperaturę wskazaną przez termometr zanurzony w wodzie zbiornika okalającego rurkę mierniczą azotometru, wreszcie odczytuje stan barometru. Z załączonej na str. 164 tabeli odczytuje się ilość gramów azotu, odpowiadającą rozłożonemu mocznikowi.

Mniej dokładne wyniki otrzymuje się następującą metodą, która przedstawia tę korzyść, że daje wynik znacznie prędzej i dla tego w praktyce klinicznej najczęściej bywa stosowana: 2·5 cm^3 moczu umieszcza się w zewnętrznej części naczynka azotometru, 30 cm^3 roztworu podbrominu sądowego + 100 cm^3 wody w wewnętrznej części, a zresztą postępuje tak jak wyżej podano.

---

[1]) Roztwór podbrominu sodowego przygotowuje się, rozpuszczając 100 gr. NaOH w 250 cm^3 wody i dodając do wystygniętego ługu 25 gr. bromu. Roztwór należy przechowywać w ciemności.

β) Kwas oksalurowy $NH_2 . CO . NH . CO . COOH = C_3H_4N_2O_4$.

Kwas oksalurowy, czyli ureid kwasu szczawiowego, wykrył w moczu normalnym człowieka E. Schunck[1]). Wyosobnienie tego ciała z moczu uskutecznia się w sposób następujący: 100—150 litrów sączy się przez grubą warstwę drobnoziarnistego węgla kostnego, który wchłania kwas oksalurowy; przesącz jako już bezwartościwy wylewa się. Węgiel kostny przemywa się następnie wodą destylowaną tak długo, jak płóczyny dają odczyn chlorowy i kwasu fosforowego. Następnie suszy się go na powietrzu, ekstrahuje alkoholem tak długo, jak płyn zabarwia się na żółto. Wyciąg alkoholowy odparowywa się następnie w dobrze ciągnącem dygestorjum, a pozostałość ekstrahuje ciepłą wodą, przyczem pozostaje masa tłusta, nierozpuszczalna. Ekstrakt wodny odparowywa się wreszcie do gęstości syropu, z którego po ochłodzeniu wydziela się sól-amonowa kwasu oksalurowego. Całość przemywa się następnie ciepłym alkoholem, a pozostałość rozpuszcza w wodzie, odbarwia węglem kostnym, koncentruje, przyczem amonowa sól kw. oksalurowego wydziela się w stanie czystym.

Kwas oksalurowy rozkłada się przy gotowaniu z wodą, kwasami lub alkaljami na mocznik i kwas szczawiowy. Sole jego są przeważnie trudno rozpuszczalne.

W celu utożsamienia kwasu oksalurowego należy go zawsze wyosobnić w stanie czystym.

γ) Alantoina.

$$\begin{array}{l} NH_2 . CO—NH—CH—NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad \rangle CO = C_4H_6N_4O_3. \\ \qquad\qquad\qquad CO—NH \end{array}$$

Ciekawy ten związek wyosobniono poraz pierwszy z moczu cieląt. Obecnie wiadomo, że jest składnikiem normalnym moczu zwierząt ssących, a także człowieka, jak wykazał z całą dokładnością poraz pierwszy Wiechowski[2]). Mocz człowieka zawiera atoli alantoiny bardzo mało, przeciętnie około 10 mg. na dobę. Pragnąc otrzymać alantoinę w nieco większych ilo-

[1]) Proc. Roy. Soc. 15, 259 (1866); 16, 140 (1886).
[2]) Biochem. Z. 19, 373 (1909); 25, 441 (1910).

ciach, należy się posługiwać moczem zwierząt. Według Wiechowskiego następująca metoda daje najlepsze rezultaty: mocz zwierząt (królików, psów) rozcieńcza się wodą i strąca kwasem fosforowolframowym. 100 cm^3 zadaje się 10 cm^3 8%-go kwasu siarkowego i zadaje potrzebną ilością kwasu 10%-go fosforowolframowego w naczyniu ze szklannem korkiem. Po wymieszaniu płynu pozostawia się go na godzinę w spokoju, sączy przez gęsty składany sączek do parownicy, a przesącz traktuje węglanem ołowiawym tak długo, jak wydziela się bezwodnik węglowy. Płyn reagować będzie wówczas tylko słabo kwaśno. Nierozpuszczalne sole ołowiawe odsącza się następnie, a przesącz strąca zasadowym octanem ołowiawym. Przesącz od osadu uwalnia się od ołowiu przez działanie siarkowodoru, sączy, a nadmiar siarkowodoru usuwa przez wypłókiwanie prądem powietrza. Płyn uwalnia się następnie od chloru przez działanie octanu srebrowego, sączy, strąca srebro siarkowodorem, sączy ponownie i znów wypędza siarkowodór prądem powietrza. Płyn wreszcie zobojętnia się czystym ługiem sodowym, a alantoinę strąca octanem rtęciowym i sodowym. Odczynnik przygotowuje się w ten sposób, że 1 gr. octanu rtęciowego rozpuszcza się w 100 cm^3 wody i płyn nasyca w zupełności octanem sodowym, następnie rozcieńcza się wodą tak dalece, aby zawartość octanu rtęciowego odpowiadała 0·5%. Roztwór alantoiny dzieli się na dwie równe części i każdą z osobna strąca powyższym odczynnikiem, osady zbiera się na sączkach i przemywa tak długo wodą, jak przesącz daje zabarwienie ciemne z siarczkiem amonowym. Następnie oznacza się w jednym z osadów ogólną ilość azotu metodą Kjeldahla. Osad zaś z drugiej próby spłókuje się do szklanki, płyn ogrzewa do wrzenia i traktuje siarkowodorem w celu zupełnego przemienienia rtęci w HgS. Od HgS sączy się, a przesącz odparowuje do suchości. Pozostałość rozpuszcza w wodzie i nie filtrując przelewa do kolbki miarowej o 25 lub 50 cm^3, dodaje wody do znaku kolbki i sączy przez bardzo gęstą bibułę. Pewną ilość przesączu odparowywa się do sucha w miseczce ważonej, suszy w 100° i waży. Z otrzymanych wyników analizy metodą Kjeldahla i bezpośredniego ważenia oblicza się zawartość alantoiny w moczu. Preparat zaś suchy bada się na czystość zapomocą punktu topliwości. Wodny jego roztwór

nie powinien dawać zmętnień z kwasem fosforowolframowym, azotanem srebrowym, octem ołowiowym lub azotanem rtęciawym.

Powyższej metody nie można zastosować do moczu ludzkiego, albowiem ilość zawartej w nim alantoiny jest bardzo mała w stosunku do mocznika, którego nadmierna ilość utrudnia strącenie alantoiny. Wiechowski stara się skutkiem tego uzyskać z moczu płyn zawierający alantoinę w większej koncentracji niż pierwotnie, a mocznik w mniejszej. Uskutecznia się to zapomocą azotanu rtęciowego, który strąca alantoinę, dając jednocześnie połączenie z mocznikiem, które w płynach bogatych w mocznik jest rozpuszczalne.

Szczegóły metody są następujące[1]): Świeży mocz, zawierający mało amonjaku (w razie obecności dużych ilości należy naprzód usunąć go wraz z innemi ciałami zapomocą kw. fosforowolframowego) zadaje się 20-%wym roztworem azotanu rtęciawego; wielkiego nadmiaru należy się wystrzegać. Osad zazwyczaj bardzo obfity dobrze się przemywa wodą mianowicie tak długo, aż próbka przesączu przestanie reagować z azotanem rtęciowym. Połączone przesącze uwalnia się od rtęci siarkowodorem, odsącza od HgS, dobrze przemywa, a nowy przesącz uwalnia od siarkowodoru prądem powietrza. Teraz zobojętnia się płyn czystym węglanem sodowym (wolnym od chlorków) i strąca alantoinę 20%-wym roztworem azotanu rtęciowego; o nadmiarze tego ostatniego przekonujemy się, dodając do przesączu 0·1% roztworu alantoiny. Korzystnie jest przed strąceniem całego płynu wypośrodkować potrzebną ilość azotanu rtęciowego, zwykle wystarcza $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ objętości. Po 24-godzinnem staniu odsącza się osad, który obok alantoiny zawierać może małe ilości mocznika, soli amonowych, organicznych zasad i ciał barwnych, na sączku składanym i dokładnie przemywa wodą, poczem umieszcza się osad wraz z sączkiem w wodzie i rozkłada siarkowodorem w temp. zwyczajnej. Po odsączeniu siarczku rtęciowego przemywa się wodą i uwalnia płyn od siarkowodoru prądem powietrza. Płyn koncentruje się wreszcie przez parowanie do 20—100 cm³ i przerabia dalej tak, jak opisano dla moczu zwierzęcego, z tą różnicą, że traktowa-

[1]) Biochem. Z. 19, 378 (1905); 25, 446 1910.

nie octanem srebrowym odpada, gdyż płyn nie zawiera jonów chlorowych.

Po strąceniu 0·6%-wym roztworem octanu rtęciowego, sączeniu, uwolnieniu osadu od rtęci, a przesączu od H_2S, nie uzyska się po odparowaniu czystej alantoiny w przypadku moczu ludzkiego. Obecne ciała barwne utrudniają krystalizację. Chcąc otrzymać alantoinę krystaliczną, postępuje się dalej tak: silnie stężony płyn (5 cm^3) miesza się z równą objętością siarczanu rtęciowego, rozpuszczonego w 10%-wym kwasie siarkowym. W tych warunkach strącą się ciała zabarwione; sączy się, uwalnia przesąc od Hg, H_2S i t. d. i strąca wreszcie alantoinę 0·5%-wym roztworem octanu rtęciowego. Z tego osadu uzyskuje się alantoinę, która zwykle się krystalizuje. W przeciwnym razie trzeba ponownie zastosować proces oczyszczania kwasem fosforowolframowym, octanem ołowiawym i rtęciowym, jak wyżej opisano.

Alantoina krystalizuje się w białych pryzmach o p. t. 231°, Rozpuszcza się trudno w zimnej wodzie i alkoholu, łatwiej we wrzących, również łatwo w alkaljach, które po dłuższem działaniu przemieniają alantoinę w kwas alantoinowy.

B) Związki azotowe szeregu aromatycznego.

Aminokwasy.

α) l-Feniloalanina (l-kwas α-amino-β-fenilopropionowy)

$$C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH = C_9H_{11}NO_2.$$

Związku tego w moczu człowieka dotychczas nie znaleziono. Zauważono go natomiast w moczu psów zatrutych fosforem, jak również wśród produktów hydrolizy ciała białkowego, zawartego w normalnych moczach.

l-Feniloalanina rozpuszcza się w wodzie trudno, łatwiej w gorącej i krystalizuje się w niej w postaci blaszek. Organiczne płyny rozpuszczają ją bardzo słabo, tylko alkohol metylowy rozpuszcza nieco łatwiej.

$[\alpha]_D^{20} = -35·11°$, mierzone w 2% roztworach. l-Feniloalanina łączy się z kwasami i zasadami. Chlorowodorek $C_9H_{11}NO_2 . HCl$ rozpuszcza się trudno w stężonym kwasie solnym. Sól miedziowa $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu$ wytwarza się w postaci nierozpuszczal-

nego osadu przy zmieszaniu wodnego roztworu kwasu z octanem miedziowym.

Ester etylowy $C_{11}H_{15}NO_2$ otrzymuje się zapomocą metody ogólnej, poprzednio opisanej (str. 366). Chlorowodorek lub bromowodorek rozpuszcza się łatwo w alkoholu, trudno w eterze. 3% wodny roztwór chlorowodorku dał $[\alpha]_D^{20} = -7{\cdot}6^0$.

Formilo-l-feniloalaninę $C_9H_9O_2 . NH . CHO$ otrzymuje się przy ogrzewaniu l-feniloalaniny z $1^1/_2$-krotną ilością bezwodnego kwasu mrówkowego (98·5%) w ciągu 3 godzin na kąpieli wodnej (pod chłodnicą zwrotną). Następnie odparowywa się kwas mrówkowy pod ciśnieniem 20 mm. Pozostałość jeszcze dwukrotnie poddaje się tej samej operacji i otrzymuje ostatecznie krystaliczną masę, którą krystalizuje się w gorącej wodzie. P. t. 167°, $[\alpha]_D^{20} = +75{\cdot}2^0$.

Benzoilo-l-feniloalaniny $C_9H_{10}NO_2 . COC_6H_5$ dotychczas w stanie czystym nie otrzymano. Antimer jej trudno rozpuszcza się w wodzie, krystalizuje się w małych igiełkach o p. t. 142—143° i skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo.

Feniloizocyjanian l-feniloalaniny

$$C_9H_9O_2NH . CO . NHC_6H_5$$

również nie jest znany w stanie czystym. Antimer topi się w 180—181°, a alkaliczny jego roztwór ma $[\alpha]_D^{20} = -61{\cdot}27^0$.

Wodne roztwory l-feniloalaniny strącają się przez azotan rtęciowy i przez kwas fosforowolframowy. Ostatnio wspomniany odczynnik często strąca naprzód olej, który potem się zestala[1]).

Pod wpływem ogrzewania z kwasem 25%-wym siarkowym i kilkoma ziarenkami dwuchromianu potasowego otrzymuje się aldehyd feniloóctowy o zapachu charakterystycznym.

W celu wykrycia l-feniloalaniny można się posługiwać wyżej wspomnianą reakcją aldehydową. Oprócz tego można ją przemienić w związek racemiczny, ogrzewając w ciągu 48 godzin 5%-wy roztwór wodny z trzechkrotną ilością wodzianu barowego do 155—160°, a następnie racemiczny kwas utożsamić zapomocą związku feniloizocyjanianowego, który topi się w temp. 182° i odpowiedniej hydantoiny (wytwarzającej się przez ogrze-

---

[1]) Levene, Beatty, Z. f. physiol. Ch. 47, 150 (1906).

wanie feniloizocyjanianu z 400-krotną ilością rozcieńczonego kwasu solnego). Hydantoina ta ma p. t. 173—174°.

β) l-Tyrozyna (l-α-amino-β-p-hydroksyfenilopropionowy kwas)

$$HO . C_6H_4 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH = C_9H_{11}NO_3.$$

Tyrozyna często występuje w moczach patologicznych, a ponieważ należy do ciał trudno rozpuszczalnych, znajduje się ją najczęściej wśród składników osadu moczu. Conti i Moreigne[1]), także Kobert[2]) znaleźli tyrozynę w moczu cystynowym, Abderhalden[3]) w moczu diabetycznym, Wohlgemuth[4]) w moczu człowieka zatrutego fosforem, Abderhalden i Schittenhelm[5]) w przypadku cystynurji. Tyrozyny optycznie czynne, podobnie jak racemiczna, rozpuszczają się bardzo trudno w wodzie. l-Tyrozyna wymaga do rozpuszczenia 2000 części wody. W kwasach i zasadach rozpuszcza się również, nie rozpuszcza się w alkoholu i eterze. Przy szybkiem ogrzewaniu optycznie czynne tyrozyny przemieniają w racemiczną. Racemizacja zachodzi też, jak zwykle, przy ogrzewaniu z wodzianem barowym. l-Tyrozyna w 4% roztworze w 21% HCl dała $[\alpha]_D^{20} = -8{\cdot}64°$; roztwór 4·7%-wy dał wartość znacznie wyższą, mianowicie —13·2°. P. t. 310—314°.

Chlorowodorek l-tyrozyny rozpuszcza się w kwasach łatwo, racemicznej zaś trudno. Sól miedziowa $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu$ tworzy się przy gotowaniu tyrozyny z wodorotlenkiem miedziowym. Sól ołowiawa jest bardzo trudno rozpuszczalna w wodzie.

Ester etylowy l-tyrozyny otrzymuje się według Fischera[6]), rozpuszczając 5 gr. tyrozyny w 35 cm³ alkoholu i traktując roztwór gazowym HCl; z chwilą, gdy tyrozyna ulegnie rozpuszczeniu, dodaje się jeszcze 70 cm³ alkoholu, gotuje w ciągu paru godzin pod chłodnicą zwrotną i wreszcie usuwa alkohol, destylując w próżni. Pozostałość traktuje się wodą, zadając nadmiarem węglanu potasowego i ekstrahuje eterem octo-

---

[1]) Amer. Journ. of Sc. **119**, 48 (1900).
[2]) Chem. Centralbl. **1900**, II, 919.
[3]) Z. f. physiol. Ch. **44**, 40 (1905).
[4]) Tamże, **44**, 77 (1905).
[5]) Tamże, **45**, 470 (1905).
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **34**, 451 (1901).

wym. Przy powolnem odparowaniu rozpuszczalnika krystalizuje się eter w pryzmach o p. t. 108—109°. Ester rozpuszcza się bardzo trudno w zimnej wodzie, nieco łatwiej w gorącej, w alkoholu bardzo łatwo, a trudno w eterze. 5%-wy roztwór alkoholowy dał $[\alpha]_D^{20} = + 20{\cdot}4°$.

Benzoilo-l-tyrozyna[1])

$$C_6H_5 . CO . O . C_6H_4 . CH_2 . CH . NH . COOH$$
$$|$$
$$COC_6H_5$$

krystalizuje się w bezbarwnych igiełkach o p. t. 210—211°.

Naftalenosulfoilo-l-tyrozyna[2])

$$C_{10}H_7 . SO_2 . O . C_6H_4 . CH_2 . CH . NH . COOH$$
$$|$$
$$SO_2 . C_{10}H_7$$

Przy kłóceniu alkalicznego roztworu tyrozyny z eterowym chlorku naftalenosulfonowego wydziela się sól sodowa dwunaftylosulfo-l-tyrozyny. Sól tę sodową można krystalizować w gorącej wodzie; otrzymuje się długie białe igły o p. t. 252—244°. Związek wolny otrzymuje się przez działanie kwasu solnego na wodny roztwór soli sodowej; jest on w gorącej wodzie bardzo trudno rozpuszczalny, łatwo w alkoholu. Ostrego p. t. nie posiada.

Związek z feniloizocyjanianem[3])

$$HO . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOH)NH . CONHC_6H_5$$

krystalizuje się źle i nie nadaje się skutkiem tego do identyfikowania tyrozyny. Natomiast odpowiednia hydantoina, otrzymana przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, krystalizuje się dobrze w gorącej wodzie; kryształki białe o p. t. 184°.

α-Naftyloizocyjanian[4])

$$HO . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOH)NH . CONH . C_{10}H_7$$

krystalizuje się w białych igiełkach, grupujących się w gwiazdki o p. t. 205—206°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32, 2454 (1890).
[2]) Tamże, 36, 2605 (1903).
[3]) Tamże, 36, 3344 (1903).
[4]) Tamże, 38, 2363 (1905).

5%-we roztwory tyrozyny nie strącają się przez kwas fosforowolframowy, tak samo biernie zachowują się wobec zasadowego octanu ołowiawego i amonjaku. Natomiast tyrozyna strąca się przy gotowaniu wodnego roztworu z PbO. Pod wpływem bakteryj tyrozyna może przemienić w różne ciała, n. p. kw. hydroksyfenilopropriononowy $HO \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, który może ulegać dalszemu utlenianiu, tracąc bezwodnik węglowy i przemieniając się w kwas p-hydroksyfenilooctowy $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Ten zaś może dać dalej p-krezol i fenol.

Tyrozynaza[1]), enzym znajdujący się w ustroju zwierzęcym i roślinnym, utlenia tyrozynę w wodnych roztworach, dając produkty na brunatno lub czarno zabarwione.

W celu wykrycia tyrozyny należy ją wyosobnić z danego płynu w stanie możliwie czystym. Z moczu otrzymuje się ją zazwyczaj razem z leucyną (por. str. 369), od której oddziela się tyrozynę na zasadzie trudnej jej rozpuszczalności w kwasie octowym. Z wyosobnioną tyrozyną wykonywa się następujące reakcje:

1. Tyrozyna daje reakcję Millona.

2. Tyrozynę przemienia się w sulfonowy związek, ogrzewając ją z kilku kroplami stężonego kwasu siarkowego w ciągu ½ godziny na kąpieli wodnej; następnie dodaje się 10—15 cm^3 wody i nieco $BaCO_3$ i sączy. Przesącz od $BaSO_4$ zadaje się bardzo rozcieńczonym roztworem $FeCl_3$, przyczem powstanie ciemno-fioletowe zabarwienie. Jest to odczyn Piria[2]).

3. Próba Wurstera[3]). *a)* Do wrzącego roztworu tyrozyny w wodzie dodaje się nieco kwasu octowego, a następnie kroplami 1%-go $NaNO_2$; otrzymuje się zabarwienie czerwone z odcieniem fioletowym. *b)* Ślad tyrozyny, rozpuszczony we wrzącej wodzie, zadany chinonem, daje zabarwienie rubinowo-czerwone.

4. Próba Denigèsa[4]). 2—3 cm^3 mieszaniny 1 obj. aldehydu mrówkowego (formaliny) i 50 obj. stężonego kw. siarkowego zadaje się odrobiną tyrozyny; po krótkim czasie po-

---

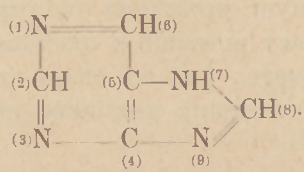
[1]) Porównaj: Oppenheimer, Die Fermente, wyd. 3-cie, str. 380.
[2]) Ann. d. Ch. & Pharmazie **82**, 252 (1852).
[3]) Centralbl. f. Physiol. **1**, 193 (1887); **2**, 590 (1898)
[4]) C. r. **130**, 583 (1900).

wstaje zabarwienie czerwone, które po dodaniu 2 objęt. kwasu octowego i zagotowaniu płynu przemienia się w zielone.

C) Związki heterocyklowe moczu.

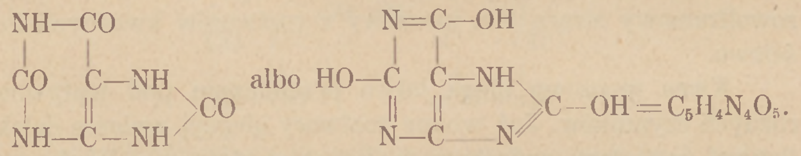
I. Związki purynowe.

Ciałami purynowemi nazywamy pochodne układu syntetycznie otrzymanego budowy:



Odgrywają one w zjawiskach biologicznych pierwszorzędną rolę. W moczach spotyka się kilka ciał purynowych.

a) Kwas moczowy (2, 6, 8-trójhydroksypurynowy)



wzór laktamowy — wzór laktimowy

Kwas moczowy krystalizuje się w postaci bardzo drobnych, charakterystycznych rombów, nader trudno rozpuszczalnych w wodzie. Zupełnie czysty kwas moczowy krystalizuje się w rombach, często zauważyć można jednak i inne postacie (por. mikroskopowe badanie osadów moczowych).

1 gr. zupełnie czystego kwasu moczowego wymaga do rozpuszczenia według najnowszych oznaczeń Hisa i Paula[1]) 39480 części wody w temp. 18°. Roztwory wodne reagują kwaśno. Z zasadami tworzy dwa szeregi soli, zwanych moczanami; moczany t. zw. pierwszorzędne mają skład $C_5H_3N_4O_3Me$, a drugorzędne albo normalne $C_5H_2N_4O_3Me_2$. Drugorzędne łatwo ulegają hydrolizie, można je wyosobnić tylko w stanie stałym, gdyż w roztworach wodnych przekształcają się w pierwszorzędne. Według Gudzenta[2]) istnieją dwa szeregi pierwszorzę-

[1]) Z. f. physiol. Ch. **31**, 1, 64 (1900).

[2]) Tamże, **60**, 27 (1909).

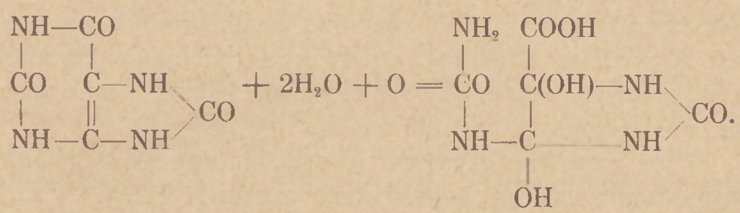
dnych soli, pierwszy ma pochodzić od „laktamowego“ kwasu moczowego, a drugi od „laktimowego“. Pierwsze są bardzo mało trwałe i bardzo łatwo przekształcają się w drugie, te ostatnie są trudniej rozpuszczalne.

Sól amonowa kwasu moczowego $C_4H_3N_4O_3(NH_4)$ nie rozpuszcza się w stężonych roztworach soli amonowych.

Moczany wapniowców i ciężkich metali otrzymuje się przy działaniu soli tych metali na moczany potasowców. Moczan miedziowy jest białym proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie. Moczan srebrowy powstaje z moczanu sodu przez działanie azotanu srebrowego; jest on łatwo rozpuszczalny w amonjaku. Trudno rozpuszczalny jest także moczan amonowo-srebrowy.

Kwas moczowy może też łączyć się z kwasami. Z kwasem siarkowym daje połączenie $C_5H_4N_4O.2H_2SO_4$, trwałe tylko w obecności nadmiaru kwasu siarkowego. Z kwasem pikrynowym daje trudno rozpuszczalne żółte połączenie. Kwas fosforowolframowy strąca kw. moczowy z roztworów kwaśnych ilościowo.

Kwas moczowy ulega łatwo przemianom pod wpływem różnych czynników. Już wodne roztwory ulegają zmianie dzięki tlenowi powietrza, zwłaszcza w obecności platyny[1]. W obecności alkaljów rozkład prowadzi do kwasu uroksanowego[2]).



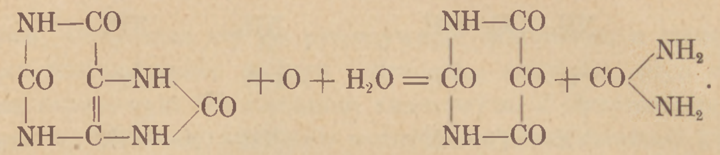
Wrzący stężony kwas siarkowy rozkłada kw. moczowy na CO_2 i amonjak. Ogrzewanie z krystal. kw. fosforowym do 230° powoduje ilościowy rozkład na CO_2 i NH_3.

Kwas azotowy powoduje przemianę kwasu moczowego w aloksan i mocznik:

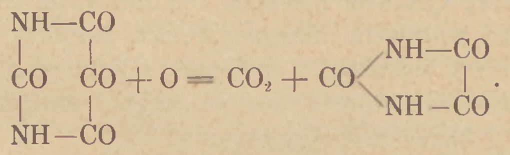
---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 60, 33 (1909).

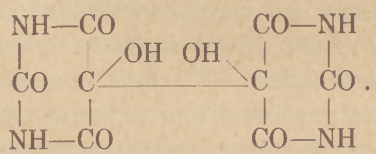
[2]) Ann. d. Ch. & Pharmazie 78, 286 (1851).



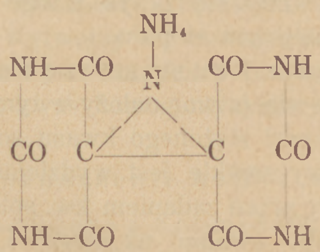
Podobnie działają chlor, brom i jod, albo MnO_2 w obecności kw. siarkowego. Wrzący kwas azotowy stężony powoduje przemianę w kwas parabanowy, atakując uprzednio utworzony aloksan:



Rozcieńczony kwas azotowy utlenia na aloksantynę:



Związek ten ulega charakterystycznej zmianie pod wpływem amonjaku, daje mianowicie sól amonową kwasu purpurowego[1]):

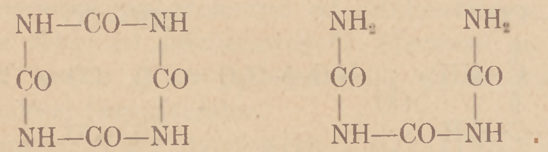


Woda utleniona w obecności alkaljów utlenia kwas moczowy jeszcze w innym kierunku, daje mianowicie t. zw. imid czworokarbonowy i karbonilodwumocznik[2]).

---

[1]) Por. reakcja mureksydowa str. .

[2]) Scholtz, Ber. d. deutsch. chem. Geselfsch. 34, 4130 (1901); Schittenhelm i Wiener Z. f. physiol. Ch. 62, 100 (1909).



imid czworokarbonowy karbonilodwumocznik

Bakterje działają na kwas moczowy podobnie jak na mocznik, t. j. dają amonjak względnie węglan amonowy. Gérard[1]) udowodnił, że istnieje gatunek bakteryj, który rozkłada kwas moczowy tylko na mocznik, ten zaś ulega rozkładowi na amonjak pod wpływem innego gatunku bakteryj. Ulpiani[2]) i Cingolani[3]) wyosobnili następnie z kału ptasiego bakterje w stanie czystym, które powodują rozkład kwasu moczowego na mocznik i bezwodnik węglowy:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + 3O = 2CO(NH_2)_2 + 3CO_2.$$

Kwas moczowy jest normalnym składnikiem moczu ludzkiego. Produkcja dzienna wynosi około 0·8 gr., czyli azot kwasu moczowego wynosi około 1—3% ogólnej iości azotu. Mocz zwierząt ssących także zawiera kwas moczowy, ale nie zawsze. Pochodzi to stąd, że organizm zwierząt zawiera enzym, zwany urykazą, który rozkłada kwas moczowy na alantoinę i ta następnie ulega wydzieleniu. Enzym ów wyosobnili Wiechowski i Wiener[4]) z nerek bydlęcych. W organizmie ludzkim należy zapewne również się liczyć z tego rodzaju przemianą, ale w znacznie mniejszym stopniu.

Wyosobnienie kwasu moczowego z moczu ludzkiego uskutecznia się łatwo; należy w tym celu do moczu dodać około $^1/_{10}$ objętości stężonego kwasu solnego. Po 24 godzinach kwas moczowy zwykle jest wydzielony. Bardzo rozcieńczone mocze należy przed zadaniem kw. solnym skoncentrować, a zawierające białko uwolnić od niego. Często kw. moczowy znajduje się już w stanie wydzielonym w osadzie moczowym.

Wydzielony w ten sposób kwas moczowy jest zawsze zabarwiony mniej lub więcej intensywnie przez barwniki mo-

[1]) C. r. 122, 1919; 123, 185 (1896).
[2]) Gazzetta chimica ital. 33, II, 93 (1903).
[3]) Tamże, 33, II, 98 (1903).
[4]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 9, 247 (1907).

czowe. Oczyszcza się go przemywając alkoholem, a następnie przez rozpuszczenie w ługu i strącenie, nasycając płyn chlorkiem amonowym lub azotanem amonowym. Z otrzymanego moczanu wydziela się następnie wolny kwas przez działanie kwasu solnego.

Identyfikację kw. moczowego można uskutecznić po jego wyosobnieniu. Następujące próby są charakterystyczne:

a) Próba mureksydowa. Nieco badanej substancji ogrzewa się na miseczce porcelanowej z kilkoma kroplami kwasu azotowego, a następnie odparowuje na kąpieli wodnej do sucha. W razie obecności kw. moczowego otrzyma się masę ceglasto-czerwoną, która po zwilżeniu amonjakiem stanie się purpurową, a pod wpływem ługu błękitno-fioletową.

b) Reakcja Denigès'a[1]). Nieco substancji ogrzewa się silnie z małą ilością kwasu azotowego, a następnie odparowywa nadmiar kwasu na kąpieli wodnej i płyn koncentruje. Teraz dodaje się 2—3 kropli stężonego kwasu siarkowego i kilka kropli benzenu, zawierającego tiofen. W razie obecności kwasu moczowego powstanie błękitne zabarwienie, które po odparowaniu benzenu ustępuje miejsca brunatnemu, a po dodaniu benzenu znów się regeneruje.

c) Reakcja Schiffa[2]). Badane ciało rozpuszcza się w NaOH lub Na_2CO_3 i kroplę tego roztworu umieszcza na bibule, nasiąkniętej azotanem srebrowym. W razie obecności kwasu moczowego wytworzy się czarna plama od wydzielonego srebra. Reakcja ta nie jest charakterystyczną, gdyż dają ją także kwasy garbnikowe, kwas homogentyzynowy i inne.

Ilościowe oznaczenie kwasu moczowego.

1. Metoda Krügera i Schmida[3]): Według tej metody strąca się wszystkie pochodne purynowe moczu w postaci połączeń miedziawych, które rozkłada się następnie siarkowodorem; w przesączu od Cu_2S strąca się kwas moczowy kwasem solnym, koncentruje, sączy kwas moczowy i waży. W przesączu od kw. moczowego znajdują się zasady purynowe. Szcze-

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5], 18, 247 (1907).

[2]) Ann. der Ch. u. Pharmazie **109**, 67 (1859).

[3]) Z. f. physiol. Ch. **45**, 1 (1905).

góły wykonania są następujące. Odczynniki: 1) czysty octan sodowy, 2) 40%-wy roztwór dwusiarczynu sodowego, 3) 10%-wy roztwór siarczanu miedziowego, 4) 10%-wy kwas solny, 5) siarkowodór lub Na_2S; ten ostatni przygotowuje się przez nasycenie 100 cm³ 1%-go NaOH siarkowodorem i zmieszanie ze 100 cm³ 1%-go ługu.

Do analizy powinno się mieć do dyspozycji mocz z całej doby, który zbiera się do kolby o znanej pojemności, wypełnia wodą do znaku mierniczego kolby, a następnie do analizy przeznacza pewną część tego płynu. W razie gdyby mocz był mętny lub zawierał wyraźny osad, należy go rozpuścić przez dodanie ługu i słabe ogrzewanie. Zwykle wystarcza odmierzenie takiej ilości rozcieńczonego moczu, która odpowiada piątej części produkcji dziennej. Porcję tę umieszcza się w kolbie litrowej, dodaje 24 gr. octanu sodowego i 40 cm³ dwusiarczynu sodowego, ogrzewa do wrzenia, dodaje 40—80 cm³ siarczanu miedziowego (zależnie od ilości zasad purynowych obecnych w moczu) i gotuje w ciągu 3 minut. W razie użycia większych ilości moczu należy oczywiście ilości odczynników powiększyć. Osad, wytwarzający się przy gotowaniu, musi mieć zabarwienie brunatne lub ciemno-brunatne. Można go sączyć natychmiast lub po ochłodzeniu się płynu, dobrze przemyć gorącą wodą i spłókać do kolby tej samej, w której wykonano strącenie. Gdyby się nie udało spłókać go bez naruszenia filtra, w takim razie umieszcza się osad wraz z filtrem w kolbie, rozdrabnia filter laseczką szklanną i całość ogrzewa do wrzenia. Następnie dodaje się 30 cm³ roztworu siarczku sodowego i przekonywa, czy ilość ta wystarcza. Odpowiedź otrzymujemy, umieszczając na płytce porcelanowej kroplę płynu, do której następnie dodajemy kroplę octanu ołowiawego; pojawienie się czarnego zabarwienia będzie dowodem, że Na_2S jest już w nadmiarze. Zbyt długiego ogrzewania z Na_2S należy się wystrzegać, gdyż część kw. moczowego mogłaby ulec rozkładowi. Po rozłożeniu związków miedziawych zakwasza się płyn kwasem octowym i ogrzewa w celu spowodowania zbicia się w kłaczki wydzielonej siarki, poczem się sączy i przemywa kilkakrotnie wodą. Przesącz zadaje się 10 cm³ 10-go kwasu solnego i koncentruje do 10 cm³; po ochłodzeniu płynu krystalizuje się kwas moczowy. Całość pozostawia się na przeciąg kilku godzin w spokoju, odsącza

wydzielony kwas moczowy, przemywa go wodą zakwaszoną słabo kwasem solnym lub siarkowym i mierzy objętość przepłóczyn (nie powinny one wynosić więcej jak 60—75 cm^3). Następnie umieszcza się filter wraz z osadem w kolbce Kjeldahla i oznacza azot kw. moczowego jak zwykle. Ilość azotu w ten sposób znalezioną mnoży się przez spółczynnik 3 i otrzymuje w ten sposób ilość kw. moczowego. Do niej dodajemy 0·5 mg na każde 15 cm^3 przesączu wraz z przepłóczynami, gdyż tyle mniej więcej kwasu moczowego traci się na skutek rozpuszczalności w wodzie.

Sączenie Cu_2S niekiedy robi trudności, część jego może przenikać przez sączek. Zwykle niedogodność tę się usuwa przez dodanie do płynu kilku centymetrów kwasu solnego.

Jeżeli zamiast Na_2S ma być użyty siarkowodór, to płyn należy naprzód zakwasić kilkoma kub. centym. kwasu solnego rozcieńczonego i płyn wrzący nasycić siarkowodorem. W razie, gdy mocz zawiera stosunkowo dużo zasad purynowych, a mało kwasu moczowego, należy płyn uzyskany po odsączeniu Cu_2S odparować do suchości, pozostałość rozpuścić, słabo ogrzewając, w 2—3 cm^3 stężonego kwasu solnego, roztwór rozcieńczyć czterokrotną ilością wody i odstawić do krystalizacji. Wydzielony w tych warunkach kwas moczowy zwykle nie zawiera wcale ksantyny.

2. Metoda Ludwiga i Salkowskiego[1]). Zasada tej metody polega na tem, że kwas moczowy i zasady purynowe strącają się w obecności soli magnezowych roztworem amonjakalnym azotanu srebrowego. Utworzony osad rozkłada się siarczkiem sodowym, a z przesączu od Ag_2S wydziela się kwas moczowy przez działanie kwasów mineralnych.

Odczynniki: 1) 26 gr. azotanu srebrowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje amonjaku tak dużo, aby spowodować rozpuszczenie pierwotnie wydzielonego osadu i uzupełnia objętość płynu do 1 l.; 2) 100 gr. krystalicznego chlorku magnezowego i 200 gr. chlorku amonowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje tyle amonjaku, aby czuć go było silnie i dopełnia do 1 l. Przed użyciem miesza się równe objętości obu płynów i dodaje tyle

---

[1]) Salkowski, Archiv. d. ges. Physiol. 5, 210 (1872); Ludwig, Wiener med. Jahresber. 1884, 597.

amonjaku, aby utworzony chlorek srebrowy znów uległ rozpuszczeniu.

Szczegóły wykonania są następujące: mocz przygotowuje się jak opisano wyżej (str. 402); ilość płynu odpowiadającą 100 cm^3 moczu zadaje się mieszaniną srebrowo-magnezową, przygotowaną z 10 cm^3 roztworu amonjakalno-srebrowego. Po godzinnem staniu odsącza się osad, przemywa kilkakrotnie wodą zawierającą nieco amonjaku i rozkłada osad, w sposób analogiczny jak opisano dla metody miedziowej, siarczkiem sodowym, przesącz zaś od Ag_2S przerabia dalej zupełnie jak przy wykonywaniu metody Krügera i Schmida. W przesączu od krystalicznego kwasu moczowego można oznaczyć zasady purynowe.

Ponieważ odsączanie Ag_2S przedstawia niekiedy trudności, Folin i Shaffer[1]) proponują proceder następujący: osad magnezowo-srebrowy, spłókany do szklanki, zadaje się taką ilością wody, aby objętość całości wynosiła 250 cm^3, dodaje 5—10 cm^3 1%-go roztworu siarczanu miedziowego i nieco kwasu solnego i wreszcie ogrzewa do wrzenia. Przez wrzący płyn przepuszcza się strumień siarkowodoru, płyn utrzymuje we wrzeniu jeszcze w ciągu kilku minut po nasyceniu siarkowodorem i sączy. Przesącz w ten sposób otrzymany jest z reguły zupełnie klarowny.

Mocze zawierające białko należy uwolnić od niego przez koagulację (porównaj rozdział o białku w moczu).

3. Metoda Hopkinsa[2]) opiera się na spostrzeżeniu, że sól amonowa kwasu moczowego jest nierozpuszczalna w stężonych roztworach soli amonowych.

Wykonanie: 100 cm^3 moczu zadaje się 30 gr. proszkowanego chlorku amonowego, dobrze miesza i pozostawia na 12 godzin w spokoju. Wydzielony moczan amonowy zbiera się na sączku, a osad przemywa nasyconym roztworem chlorku amonowego lub 10%-wym roztworem siarczanu amonowego. Osad stryskuje się z sączka do małej zlewki, dodaje 2 cm^3 26%-go kwasu solnego, odparowuje do objętości 10—15 cm^3 na kąpieli wodnej, zbiera wydzielony kwas moczowy na sączku ważo-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 32, 553 (1901).

[2]) Proc. Roy. Soc. 52, 93 (1893).

nym i suszy do stałej wagi w temp. 105—110°. Na każde 15 cm^3 przesączu dodaje się do znalezionej masy kw. moczowego 1 mg.

Metodę Hopkinsa modyfikowali Wörner, Folin i Shaffer[1]). Pierwszy nie waży wydzielonego kw. moczowego, tylko oznacza jego ilość metodą Kjeldahla; Folin zaś miareczkuje wydzielony kwas moczowy $\frac{n}{20}$ roztworem nadmanganianu potasowego. Odczynniki potrzebne: 1) 500 gr. siarczanu amonowego i 5 gr. octanu uranilowego rozpuszcza się w 650 cm^3 wody i 60 cm^3 10%-go kwasu octowego i dopełnia wodą do 1 l.; 2) 10%-wy roztwór siarczanu amonowego; 3) $\frac{n}{20}$ roztwór $KMnO_4$.

Wykonanie: 300 cm^3 moczu miesza się z 75 cm^3 roztworu uranowego i pozostawia na 5 minut w spokoju, poczem sączy się przez składany sączek i odmierza 125 cm^3 (= 100 cm^3 moczu) do zlewki. Po dodaniu 5 cm^3 stężonego amonjaku pozostawia się płyn do następnego dnia w spokoju. Wydzielony moczan amonowy zbiera się na sączku, przemywa 10%-wym roztworem siarczanu amonowego, następnie stryskuje do zlewki, bacząc na to, aby objętość płynu nie wynosiła więcej jak około 100 cm^3, dodaje naraz 15 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i miareczkuje natychmiast $^1/_{20}$ *n* nadmanganianem potasowym. 1 cm^3 $^1/_{20}$ *n* $KMnO_4$ = 0·00375 gr. kwasu moczowego.

Na każde 100 cm^3 moczu dodaje się do znalezionej masy kw. moczowego 3 mg.

β) Zasady purynowe.

W moczu normalnym człowieka znaleziono następujące zasady purynowe w małych ilościach:

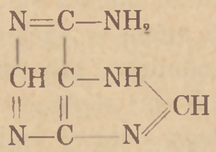
adeninę $C_5H_5N_5$ (6-aminopurynę),
hipoksantynę $C_5H_4N_4O$ (6-oksypurynę),
guaninę $C_5H_5N_5O$ (2-amino-6-oksypurynę),
ksantynę $C_5H_4N_4O_2$ (2,6-dwuoksypurynę),
metyloksantynę $C_6H_6N_4O_2$ (1-metyloksantynę),
heteroksantynę $C_6H_6N_4O_2$ (7-metyloksantynę),
paraksantynę $C_7H_8N_4O_2$ (1,7-dwumetyloksantynę),
epiguaninę $C_6H_7N_5O$ (7-metyloguaninę),

[1]) Z. f. physiol Ch 32, 552 (1901).

karninę $C_7H_8N_4O_3$?
episarkinę?

Ilość zasad purynowych, wydzielonych przez zdrowy organizm przy zwykłem pożywieniu, wynosi $^1/_{10}$ do $^1/_{18}$ ilości kwasu moczowego. Część zjawia się w moczu jako produkty rozkładu kwasów nukleinowych, zawartych w pokarmach, ale stwierdzono ich obecność także wówczas, gdy pokarmy były wolne od nukleinowych kwasów. Metylowane ksantyny, stwierdzone w moczach, pochodzą ze spożywanej herbaty, kawy lub kakao.

1. Adenina (6-aminopuryna).



$= C_5H_5N_5$.

Adenina rozpuszcza się łatwo w gorącej wodzie, trudno w zimnej, dając roztwór o odczynie obojętnym. Nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie, natomiast rozpuszcza się w kwasie octowym. Z roztworów zimnych krystalizuje się w igiełkach zawierających $3H_2O$, z gorących w stanie bezwodnym. P. t. 360—365°. Adenina łączy się zarówno z kwasami, jak z zasadami. W ługach rozpuszcza się łatwo, strąca się po zobojętnieniu. Pod wpływem octanu ołowiawego strąca się trudno rozpuszczalne połączenie ołowiowe $C_5H_3N_5Pb$; w celu otrzymania tego związku rozpuszcza się adeninę w obecności 2NaOH i dodaje na 1 cząsteczkę adeniny 1 cząsteczkę octanu ołowiawego. Również trudno rozpuszczalny jest związek miedziowy, wytwarzający się z adeniny pod wpływem siarczanu miedziowego i związki srebrowe $C_5H_4N_5Ag$ i $C_5H_5N_5Ag_2O$. Pierwszy wydziela się przy użyciu równocząsteczkowych ilości adeniny i azotanu srebrowego w amonjakalnym roztworze, a drugi przy użyciu nadmiaru azotanu srebrowego. Z pośród związków z kwasami na uwagę zasługują: chlorowodorek $C_5H_5N_5 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, krystalizujący się w bezbarwnych, silnie światło załamujących kryształkach; dwuchromian $(C_5H_5N_5)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, który się otrzymuje po dodaniu kwasu chromowego w nadmiarze do roztworu adeniny. Dwuchromian krystalizuje się w żółto-czerwonych kry-

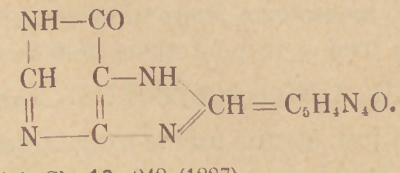
ztałach. Metafosforan $C_5H_5N_5 . HPO_3$ jest trudno rozpuszczalnym, niekrystalicznym osadem, tworzącym się przy działaniu kwasu metafosforowego na roztwór adeniny. Znane są dwa połączenia platynowe: $(C_5H_5N_5)_2H_2PtCl_6$ i $C_5H_5N_5 . HCl . PtCl_4$. Pierwsze wytwarza się przy zadaniu rozcieńczonego roztworu chlorku adeniny rozcieńczonym chlorkiem platynowym, w postaci dość rozpuszczalnych żółtych igieł. Stężony wodny roztwór tej soli ogrzewany do wrzenia, wydziela po pewnym czasie jasno-żółty proszek składu $C_5H_5N_5 . HCl . PtCl_4$. Z chlorkiem złotowym adenina daje związek $C_5H_5N_5 . 2HCl . AuCl_3$ barwy pomarańczowej o p. t. 215—216°. Pikrynian ma skład

$$C_5H_5N_5 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH + H_2O.$$

Z pośród połączeń z solami ciężkich metali wymieniamy szczególnie ważne sole rtęciowe. Roztwór wrzący adeniny, zadany stężonym roztworem chlorku rtęciowego, daje biały osad $C_5H_4N_5HgCl$. Przy gotowaniu adeniny z dużym nadmiarem chlorku rtęciowego i kwasem solnym aż do rozpuszczenia pierwotnie wytworzonego osadu, otrzymuje się po ochłodzeniu związek składu $C_5H_4N_5Hg_2Cl_3$.

Kwas azotawy przemienia adeninę w hipoksantynę. Do wykrywania adeniny służyć mogą następujące reakcje: roztwór w ługu sodowym zabarwia się pod wpływem chlorku dwuazobenzenosulfonowego na czerwono, tę samą reakcję dają jednak też hipoksantyna, guanina i ksantyna. Przy ogrzewaniu adeniny w próbówce z kwasem solnym i cynkiem na kąpieli wodnej w ciągu pół godziny, otrzymuje się przemijająco piękne zabarwienie purpurowe (reakcja Kossela)[1]). Przesączony i silnie zalkalizowany płyn zabarwia się na powietrzu na rubinowo-czerwono, a potem brunatno-czerwono. Hipoksantyna daje również tę reakcję, guanina nie daje. Oprócz tego posługiwać się można do identyfikacji podwójną solą złotową (por. wyżej).

2. Hipoksantyna (sarkina, 6-oksypuryna).



[1]) Z. f. physiol. Ch. 12, 248 (1887).

Hipoksantyna przedstawia krystaliczny proszek, trudno rozpuszczalny w zimnej, łatwo w gorącej wodzie. Rozpuszcza się tylko bardzo trudno w alkoholu, ale łatwo w ługach, amonjaku i kwasach.

Z pośród związków z metalami przytaczamy: sól sodową $C_5H_3N_4ONa$, otrzymaną przy odparowaniu wodnego roztworu w postaci proszku krystalicznego. Z wodą barową powstaje trudno rozpuszczalny osad $C_5H_4N_4O . Ba(OH)_2$. Octan ołowiawy strąca hipoksantynę tylko w obecności amonjaku, dając osad trudno rozpuszczalny. Siarczan miedziowy w obecności dwusiarczynu sodowego daje osad bardzo trudno rozpuszczalny. Pod wpływem amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego wytwarza się trudno rozpuszczalny osad $C_5H_2N_4O . Ag_2 + H_2O$.

Z kwasami znane są liczne połączenia jak:

$$C_5H_4N_4O . HCl + H_2O, \quad \text{azotan} \quad C_5H_4N_4O . HNO_3 + H_2O$$

trudno rozpuszczalny w nadmiarze kwasu azotowego. Chloroplatynian $(C_5H_4N_4O)_2 . H_2PtCl_6$ przedstawia jasno-żółty proszek. W odróżnieniu od adeniny hipoksantyna nie daje związku z chlorkiem złotowym. Również nie daje połączenia z kwasem metafosforowym. Pikrynian:

$$C_5H_4N_4O . C_6H_2(NO_2)_3 . OH + H_2O$$

jest dość trudno rozpuszczalny. Z solami ciężkich metali tworzy szereg połączeń, jak $C_5H_3N_4O . HgCl$, powstające przy zmieszaniu gorących roztworów równocząsteczkowych hipoksantyny i chlorku rtęciowego. Związek ten zawiera 1 cząsteczkę wody krystalizacyjnej, która ulatnia się w 110^0. Przy zmieszaniu wodnego roztworu hipoksantyny w temp. zwyczajnej z chlorkiem rtęciowym w dużym nadmiarze, wytwarza się ziarnisty osad $C_5H_3N_4O . Hg_2Cl_3 + H_2O$; ten ostatni, ogrzewany z możliwie małą ilością kwasu solnego aż do rozpuszczenia, daje przy ochłodzeniu płynu skupienia kuliste igiełkowatych kryształków składu $C_5H_4N_4O . HgCl_2 + H_2O$.

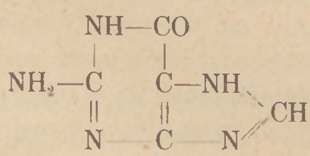
Z azotanem srebrowym daje hipoksantyna w obecności kwasu azotowego trudno rozpuszczalne połączenie

$$C_5H_4N_4O . AgNO_3 \quad \text{lub} \quad C_5H_4N_4O . 2AgNO_3.$$

Związek ten jest bardzo trudno rozpuszczalny w obecności wolnego HNO_3 i $AgNO_3$.

Do wykrycia hipoksantyny nadaje się azotan, związek z azotanem srebrowym lub połączenle pikrynowo-srebrowe. To ostatnie otrzymuje się w sposób następujący: roztwór pikrynianu hipoksantyny ogrzewa się do wrzenia i dodaje bardzo słabo kwaśnego roztworu azotanu srebrowego; powstaje osad cytrynowo-żółty, złożony z drobnych, krótkich igiełek. Skład jego odpowiada wzorowi $C_5H_3N_4OAg \,.\, C_6H_2(NO_2)_3 \,.\, OH$. Reakcja K o s s e l a wypada dodatnio, podobnie odczyn z dwuazobenzenosulfonowym kwasem.

3. G u a n i n a (2-amino-6-oksypuryna).



$= C_5H_5N_5O$.

Guanina jest proszkiem białym, nierozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze. W amonjaku rozpuszcza się z trudnością, łatwo natomiast w alkaljach i kwasach mineralnych. W stanie krystalicznym otrzymuje się guaninę, zadając roztwór jej alkaliczny kwasem octowym. Guanina ma odczyn obojętny.

Z pośród połączeń na uwagę zasługują przedewszystkiem związki z kwasami. Chlorowodorek krystalizuje się w igłach, grupujących się w gwiazdy, podobnie rzecz się ma z bromowodorkiem. Z chlorkiem platynowym daje mało charakterystyczne połączenie, z chlorkiem złotowym nie reaguje. Azotan $C_5H_5N_5O \,.\, HNO_3 + {}^1/_2H_2O$ wytwarza się przy rozpuszczaniu guaniny w rozcieńczonym kwasie azotowym. Metafosforan $C_5H_5N_5O \,.\, HPO_3$ tem się różni od odpowiedniego połączenia adeniny, że nie rozpuszcza się w nadmiarze kwasu metafosforowego. W wodzie jest metafosforan trudno rozpuszczalny. Pikrynian $C_5H_5N_5O \,.\, C_6H_2(NO_2)_3 \,.\, OH + H_2O$ wytwarza się nawet przy użyciu bardzo rozcieńczonych roztworów guaniny. Połączenie srebrowo-pikrynowe:

$$C_5H_4N_5OAg \,.\, C_6H_2(NO_2)_3 \,.\, OH + 1^1/_2H_2O$$

wytwarza się, zadając roztwór wrzący chlorowodorku guaniny nadmiarem kwasu pikrynowego, a następnie azotanem srebro-

wym; jest to osad cytrynowo-żółty, bezktszałtny, trudno rozpuszczalny w gorącej, prawie nierozpuszczalny w zimnej wodzie.

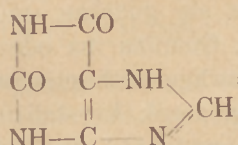
Z solami ciężkich metali guanina daje szereg połączeń. Najważniejsze jest połączenie z chlorkiem cynkowym:

$$(C_5H_5N_5O\,.\,HCl)_2ZnCl_2 + 3H_2O$$

mało rozpuszczalne w wodzie. Z $HgCl_2$ w wodnym roztworze guanina daje osad $C_5H_5N_5O\,.\,HgCl_2 + 2^1/_2H_2O$. Jodek bizmutawo-potasowy daje z rozcieńczonym roztworem guaniny osad czerwony, krystaliczny, składu $C_5H_5N_5O\,.\,HI\,.\,2BiI_3 + 2H_2O$.

Guanina daje, traktowana kwasem azotowym, ksantynę. Do wykrywania guaniny posługiwać się można wyżej wspomnianemi solami. W odróżnieniu od ksantyny i hipoksantyny guanina daje nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach osad z kwasem pikrynowym. Metafosforan jej w odróżnieniu od metafosforanu adeniny nie rozpuszcza się w kwasie metafosforowym. Z dwuazobenzenosulfonowym kwasem daje zabarwienie czerwone.

4. Ksantyna (2-6-dwuoksypuryna).



$=C_5H_4N_4O_2$.

Ksantyna jest proszkiem białym, bardzo trudno rozpuszczalnym w wodzie. 1 część rozpuszcza się w 1400 częściach wrzącej, a 14000 zimnej wody. W stanie krystalicznym otrzymuje się ksantynę, zakwaszając kwasem octowym alkaliczny jej roztwór rozcieńczony, zawierający około 0·05%.

Ksantyna rozpuszcza się łatwo w alkoholu i amonjaku. Przy skoncentrowaniu roztworu w NaOH otrzymuje się sól sodową $C_5H_3N_4O_2Na + H_2O$, która rozpuszcza się nawet w stężonym ługu (różnica w porównaniu z heteroksantyną i paraksantyną). Sól ołowiawą $C_5H_2N_4O_2Pb$, srebrową $C_5H_4N_4O_2\,.\,AgO$ i miedziawą $C_5H_4N_4O_2\,.\,Cu_2O$ otrzymuje się w zwykły sposób.

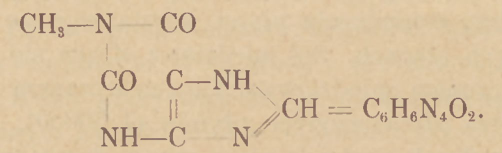
Z pośród połączeń z kwasami na uwagę zasługują: chlorowodorek $C_5H_4N_4O_2\,.\,HCl$ rozpuszcza się w 153 częściach wody, zawierającej HCl; czysta woda rozkłada go na HCl i ksantynę.

Azotan $C_5H_4N_4O_2 . HNO_3$ otrzymuje się, wlewając alkaliczny roztwór ksantyny do mieszaniny 2 części stężonego HNO_3 i 3 części H_2O. Siarczan $C_5H_4N_4O_2 . H_2SO_4 . H_2O$ otrzymuje się, rozpuszczając ksantynę w niezupełnie stężonym kwasie siarkowym; ciało to krystalizuje się w błyszczących, rombowych tafelkach.

Połączenie $C_5H_4N_4O_2 . AgNO_3$ otrzymuje się, zadając roztwór azotanu ksantyny azotanem srebrowym.

Do identyfikowania ksantyny służą reakcje następujące: reakcja z kwasem dwuazobenzenosulfonowym wypada dodatnio, również dodatnio wypada reakcja mureksydowa. Ziarnko ksantyny, traktowane ługiem sodowym i wapnem chlorowem, zabarwia się na ciemno-zielono, a potem brunatno. Reakcja ta da się zauważyć tylko przy użyciu czystej ksantyny. Najdokładniej rozpoznaje się ksantynę według Fischera[1]), poddając badaną substancję naprzód bromowaniu, potem metylowaniu, przyczem powstaje bromokofeina.

5. 1-Metyloksantyna (1-metylo-2-6-dwuoksypuryna).



Metyloksantyna krystalizuje się w wodzie w postaci proszku krystalicznego. Odparowując roztwory jej w kwasie solnym lub amonjaku, otrzymuje się większe kryształy rombowe. Rozpuszczalność jej w wodzie nie jest wielka, lecz dużo większa niż ksantyny. W alkaljach rozpuszcza się łatwo i nie daje skutkiem tego łatwo soli potasowcowych w stanie stałym. Sól barowa jest również łatwo rozpuszczalna. Amonjakalny roztwór $AgNO_3$ daje osad żelatynowaty. Siarczan miedziowy w obecności dwusiarczanu sodowego daje osad biały, tak samo chlorek rtęciowy.

W kwasach solnym i azotowym rozpuszcza się łatwo.

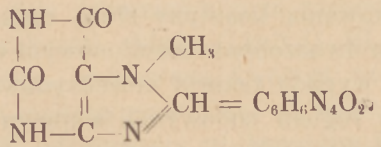
Połączenie z chlorkiem złotowym krystalizuje się w błysz-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 31, 2563 (1898).

czących rombowych słupach, chloroplatynian w igłach grupujących się w gwiazdy.

Identyfikowanie metyloksantyny wymaga wyosobnienia zasady w stanie czystym, zanalizowania jej i zbadania bliższego poszczególnych soli wyżej wspomnianych.

6. Heteroksantyna (7-metylo-2-6-dwuoksypuryna).



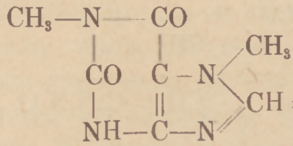
Heteroksantyna przedstawia proszek biały, bardzo trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, dość łatwo w gorącej (1:142). W alkoholu rozpuszcza się jeszcze trudniej, całkiem nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie. Krystalizuje się w bardzo cieniutkich, delikatnych igiełkach. P. t. około 380°.

Sól sodową $C_6H_5N_4O_2Na + 5H_2O$ otrzymuje się, rozpuszczając heteroksantynę w niezbyt rozcieńczonym, gorącym ługu sodowym. Przy ochłodzeniu płynu krystalizuje się sól sodowa w błyszczących słupach. Sól miedziawa strąca się przy ogrzewaniu z siarczanem miedziowym i dwusiarczanem potasowym, nawet z bardzo rozcieńczonych płynów (1:50000).

Chlorowodorek wydziela się z gorących roztworów heteroksantyny w kwasie solnym. Azotan jest trudniej rozpuszczalny niż chlorowodorek. Siarczan $C_6H_6N_4O_2 . H_2SO_4$ otrzymuje się przy rozpuszczaniu heteroksantyny w mieszaninie 1 części H_2SO_4 i 2 części wody. Chloroplatynian krystalizuje się dobrze w postaci żółtych kryształów. Kwas fosforowolframowy strąca roztwory heteroksantyny. Charakterystyczny jest związek z azotanem srebrowym. Związek ten otrzymuje się, dodając $AgNO_3$ do roztworu heteroksantyny w rozcieńczonym kwasie azotowym. Przedstawia ciężki, biały proszek, złożony z drobniutkich rombów lub pryzm.

Identyfikuje się heteroksantynę zapomocą trudno rozpuszczalnej soli sodowej i związku z azotanem srebrowym.

7. Paraksantyna (1-7-dwumetylo-2-6-dwuoksypuryna).



$= C_7H_8N_4O_2$.

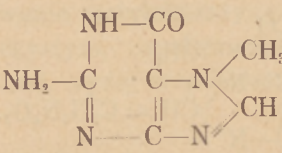
Krystalizuje się dość łatwo w wodzie w postaci sześciobocznych tafli lub igiełek ugrupowanych w formie rozet albo skośnych pryzmatów. P. t. 295—296°. W wodzie rozpuszcza się łatwiej niż ksantyna, roztwory reagują obojętnie. W alkoholu i eterze się nie rozpuszcza. Paraksantyna rozpuszcza się łatwo w amonjaku, trudno w alkaljach na skutek trudnej rozpuszczalności jej soli w nadmiarze ługu. Sól sodowa ma skład $C_7H_7N_4O_2Na + 4H_2O$, krystalizować ją można w wodzie gorącej. Sól potasowa podobna jest do sodowej, lecz rozpuszcza się nieco łatwiej.

Sole wytwarzane z kwasami nieorganicznemi (HCl i HNO_3) krystalizują się trudno i nie są trwałe.

Chloroplatynian ma skład $(C_7H_8N_4O_2)_2 . H_2PtCl_6 + H_2O$ i otrzymuje się w postaci pomarańczowych igiełek, które wysuszone nad kwasem siarkowym tracą wodę i przemieniają się w proszek żółty. Kwas pikrynowy strąca paraksantynę z roztworu w rozcieńczonym kwasie solnym w postaci krystalicznego, żółtego osadu. Pod wpływem wody sól ta ulega rozkładowi. Kwas fosforowolframowy także strąca paraksantynę. Roztwory paraksantyny w kwasie azotowym strącają się przez azotan srebrowy w postaci galaretowatych osadów. Po rozpuszczeniu osadu w ciepłym kwasie azotowym i oziębieniu roztworu, otrzymuje się lśniące kryształki związku paraksantyny z azotanem srebrowym. Krystaliczne połączenie otrzymuje się też z paraksantyny i chlorku rtęciowego.

Do wykrywania paraksantyny może służyć trudna rozpuszczalność soli sodowej. Kryształ paraksantyny umieszczony pod mikroskopem i zadany kroplą ługu sodowego traci przeźroczystość, staje się białym, matowym; zauważyć się dadzą rysy w krysztale, a także krystalizowanie się soli sodowej. Reakcja mureksydowa wypada dodatnio, a Kossela ujemnie.

8. Epiguanina (2-amino-6-oksy-7-metylopuryna).



$= C_6H_7N_5O$.

Epiguanina rozpuszcza się bardzo trudno nawet w gorącej wodzie. Krystalizuje się w postaci delikatnych igieł lub pryzm, które nie mają punktu topliwości. W temp. około 300° następuje rozkład z objawami zwęglenia.

Wodorotlenki potasowców rozpuszczają epiguaninę; z bardzo stężonego ługu krystalizuje się sól sodowa. W amonjaku rozpuszcza się trudno, roztwór ten strąca się azotanem srebrowym, nie strąca się zaś pod wpływem octanu ołowiawego. Wodny roztwór zasady strąca się siarczanem miedziowym i dwusiarczanem sodowym. Chlorek rtęciowy strąca tylko przy użyciu bardzo wielkiego nadmiaru.

Chlorowodorek otrzymuje się przy ochłodzeniu roztworu zasady w sześciokrotnej ilości 15%-go kwasu solnego. Łatwo otrzymuje się trudno rozpuszczalny azotan, znane są też chromian, chloroplatynian i połączenie z chlorkiem złotowym. Pikrynian jest trudno rozpuszczalny, krystalizuje się w rombowych blaszkach.

Do wykrywania epiguaniny posługiwać się można solą sodową i pikrynianem. Próba mureksydowa wypada dodatnio, także odczyn Kossela, lecz znacznie słabiej niż w przypadku ksantyny.

9. Episarkina.

Składu, ani tem mniej budowy tej zasady nie znamy. Krystalizuje się w szklistych słupkach. Rozpuszcza się w wodzie w stosunku 1:13000, łatwo natomiast w ługach i kwasach. Amonjak także rozpuszcza, lecz z tego roztworu strąca zasadę bezwodnik węglowy. Z chlorkiem rtęciowym i amonjakalnym octanem ołowiawym daje osady, pikrynian jest łatwo rozpuszczalny. Daje reakcję mureksydową, lecz nie daje odczynu Kossela.

10. Karnina ($C_7H_8N_4O_3$).

Karnina krystalizuje się w białych igiełkach, zawierających 1 cząsteczkę wody. W temp. 239° ulegają zwęgleniu. W gorącej wodzie rozpuszcza się dość łatwo, w zimnej trudno, w alkoholu i eterze nie rozpuszcza się wcale. Wodny roztwór reaguje obojętnie. W amonjaku karnina rozpuszcza się trudno, łatwo w alkaljach. Wodny roztwór ulega strąceniu przez zasadowy octan ołowiawy; ołowiowy związek rozpuszcza się w gorącej wodzie. Azotan srebrowy daje osad $(C_7H_7N_4O_3Ag)_2.AgNO_3$ nierozpuszczalny ani w kw. azotowym, ani w amonjaku. Z roztworów alkalicznych strąca siarczan miedziowy w obecności środka redukcyjnego, n. p. hydroksylaminu lub dwusiarczynu sodowego trudno rozpuszczalny związek miedziawy. Chlorowodorek $C_7H_8N_4O_3 . HCl$ jest dość trudno rozpuszczalny w wodzie. Z chlorkiem platynowym karnina daje krystaliczny osad $C_7H_8N_4O_3 . HCl . PtCl_4$. Pikrynian rozpuszcza się łatwo w wodzie.

Reakcja Kossela i mureksydowa zastosowana do karniny daje wynik ujemny.

Oznaczenie ilościowe zasad purynowych w moczu.

Zwykle oznacza się w moczu tylko ogólną ilość zasad purynowych. Wyosobnienie poszczególnych zasad wymaga przeróbki bardzo dużej ilości moczu; metody przytem stosowane podajemy w następnym rozdziale. Oznaczanie ogólnej ilości zasad purynowych opiera się na spostrzeżeniu, że wszystkie one strącają się z amonjakalnego roztworu azotanem srebrowym albo siarczanem miedzi w obecności środka redukującego, że są w rozcieńczonym kwasie solnym więcej rozpuszczalne aniżeli kwas moczowy, że nie ulegają utlenieniu pod wpływem dwutlenku manganowego.

Mocz traktuje się dokładnie taksamo, jak przy oznaczeniu ilościowem kwasu moczowego metodą Krügera-Schmida, wydziela kwas moczowy, a przesącz od niego alkalizuje się słabo ługiem sodowym, zakwasza ponownie kwasem octowym, ogrzewa do 70—80°, dodaje 0·5—1 cm³ 10%-go kwasu octowego i 10 cm³ zawiesieny dwutlenku manganowego, którą przygotowuje się z 0·5%-go roztworu nadmanganianu potasowego przez działanie alkoholu aż do odbarwienia roztworu. Po dodaniu MnO_2 miesza się płyn przez kilka minut i strąca

zasady purynowe w postaci związków srebrowych lub miedziawych.

a) Płyn, zadany dwutlenkiem manganu oziębia się, alkalizuje amonjakiem i zadaje amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego (por. str. 403). Oprócz tego dodaje się tyle amonjaku, aby w zupełności rozpuścić chlorek srebrowy. Utworzony osad sączy się zwykle niedobrze. Wadę tę usuwa się przez dodanie 10 cm³ 6%-go roztworu fosforanu sodowego i 5 cm³ mieszaniny magnezowej (por. str. 403); wytworzony osad fosforanu magnezowo-amonowego wchłania niejako męty, ułatwiając dobre sączenie. Sączenie wykonywa się po 2 godzinach, przemywa możliwie dokładnie w celu usunięcia amonjaku. Osad spłókuje się do kolbki Kjeldahla, dodaje magnezji w celu wypędzenia amonjaku i wreszcie oznacza azot w zasadach purynowych metodą Kjeldahla.

b) Płyn, zawierający nadmiar MnO_2, traktuje się 10 cm³ dwusiarczynu sodowego, skutkiem czego MnO_2 ulega redukcji i rozpuszczeniu, zadaje 5—10 cm³ 10%-go roztworu siarczanu miedziowego, poczem utrzymuje się płyn w ciągu trzech minut we wrzeniu. Osad utworzony zawiera zasady purynowe; zbiera się go na dobrym sączku i przemywa kilkakrotnie gorącą wodą. Osad wraz z filtrem spala się następnie metodą Kjeldahla, a ilość związków purynowych wyraża w gramach azotu.

Wyosobnienie poszczególnych zasad purynowych.

Dotychczas posiadamy tylko metodę podaną przez Krügera i Salomona[1], która nie posiada wprawdzie cech wielkiej ścisłości, ale przecież daje możność orjentowania się w stosunkowych ilościach poszczególnych zasad purynowych, zawartych w moczu.

Najmniej 300 litrów moczu zadaje się amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego albo siarczanu miedziowego i dwusiarczynu sodowego dokładnie w ten sposób, jak opisano w metodzie służącej do oznaczania kwasu moczowego (str. 412). Po osadzeniu się osadu odciąga się większość płynu klarownego lewarem, a osad zbiera przez filtrowanie na sączku; osad przemywa się gruntownie. Przy użyciu srebra do strącania rozkłada się osad rozcieńczonym kwasem solnym, ogrzewając ca-

[1]) Z. f physiol. Ch. **26**, 373 (1898)

łość na kąpieli wodnej; objętość osadu zmniejsza się przytem znacznie. Teraz ogrzewa się płyn na wolnym płomieniu, dodaje tyleż kwasu solnego jak przedtem, sączy na gorąco i przemywa chlorek srebrowy bardzo rozcieńczonym kwasem solnym. Główna część kwasu moczowego pozostanie wraz z AgCl na sączku. Jeżeli zaś do strącenia użyto związku miedziawego, wówczas osad przemyty gorącą wodą i umieszczony następnie w kolbie miesza się z wodą i całość alkalizuje słabo amonjakiem. Następnie dodaje się kwasu solnego aż do silnego odczynu kwaśnego i traktuje siarkowodorem. Sączy się na gorąco od Cu_2S. Kwas moczowy i w tym przypadku pozostanie w głównej swej masie na sączku.

Przesącz chlorowodorowy, otrzymany jedną lub drugą metodą, odbarwia się następnie możliwie małą ilością węgla kostnego [1]). Przesącz od tego ostatniego koncentruje się następnie na parownicy z użyciem dobrego ciągu powietrznego, pozostały syrop odparowuje kilkakrotnie z małemi porcjami wody w celu usunięcia kwasu solnego, wreszcie odparowywa raz jeden z alkoholem 96%-wym, tak, aby pozostała masa dała się sproszkować. Pozostałość ekstrahuje się następnie wodą w 40° w ciągu kilku godzin, odsącza, przemywa wodą w celu usunięcia resztek kwasu solnego, a następnie alkoholem i eterem. Przesącz odparowywa się ponownie, a pozostałość przemywa wodą, alkoholem i t. d., jak poprzednio; małą ilość nierozpuszczalnego ciała łączy się z główną masą. W postaci nierozpuszczalnej masy pozostanie mieszanina ksantyny, heteroksantyny i 1-metyloksantyny, a do roztworu wodnego przejdą: epiguanina, adenina, hipoksantyna i paraksantyna obok małych ilości heteroksantyny i 1-metyloksantyny.

Przeróbka t. zw. frakcji ksantynowej. Mieszaninę zasad heteroksantyny, ksantyny i 1-metyloksantyny rozpuszcza się w 15-krotnej ilości 3·3%-go ługu sodowego, wolnego od połączeń chlorowych. Po 24 godzinach wydzieli się sól sodowa heteroksantyny. Każde 60 cm^3 przesączu ogrzewa się do 60°, wlewa następnie do wystudzonej, uprzednio zagotowanej mie-

[1]) Ponieważ węgiel kostny ma zdolność wchłaniania zasad purynowych, stosowanie węgla jest tylko wtedy wskazane, gdy płyn jest zabarwiony znacznie.

szaniny 20 cm^3 stężonego kwasu azotowego i 20 cm^3 wody. W tych warunkach kwas moczowy, który towarzyszył jeszcze zasadom purynowym, ulega rozkładowi, a po kilku godzinach wydziela się w ochłodzonym płynie azotan ksantyny. Jeżeli badanie mikroskopowe tego produktu wykaże obecność zanieczyszczeń, wówczas polewa się każde 3 gr. małą ilością wody, ługiem sodowym, ogrzewa, rozpuszcza wolną ksantynę przez dodanie dalszej porcji ługu, rozcieńcza do 60 cm^3 i postępuje z płynem ogrzanym do 60^0 jak wyżej. Czysty azotan ksantyny osadzi się w postaci ciężkiego osadu, złożonego ze skupień blaszek. W celu otrzymania wolnej zasady odparowuje się amonjakalny roztwór azotanu ksantyny, przyczem ksantyna wydzieli się w postaci kłaczków bezkształtnych. Metyloksantyna znajduje się w przesączu od azotanu ksantyny; płyn przesyca się amonjakiem i odparowywa, przyczem wypada metyloksantyna w postaci atłasowo lśniącej masy, składającej się z mikroskopowych blaszek. Część metyloksantyny, niewydzieloną w tych warunkach, można uzyskać w postaci związku miedziowego lub srebrowego.

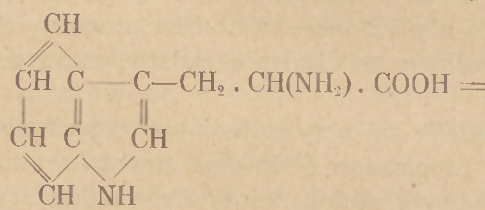
P r z e r ó b k a f r a k c j i h i p o k s a n t y n y. Płyn uzyskany po oddzieleniu frakcji ksantynowej daje po zalkalizowaniu amonjakiem natychmiast osad, złożony z krystalicznej epiguaniny. Przesącz od tej zasady uwalnia się od amonjaku przez ogrzewanie, a płyn niezbyt stężony zadaje ostrożnie roztworem 1·1%-wym kw. pikrynowego. Wydziela się pikrynian adeniny, który należy natychmiast odsączyć pod ciśnieniem. Przesącz zadaje się kwasem siarkowym, a kwas pikrynowy usuwa przez kłócenie benzenem lub toluenem, poczem strąca się zasady ponownie amonjakalnym roztworem srebrowym lub siarczanem miedziowym w obecności dwusiarczynu sodowego, osad rozkłada siarkowodorem, a wodny rozwór zasady odparowywa do sucha. Każde 3 gr. suchej pozostałości rozpuszcza się w 100 cm^3 gorącego kwasu azotowego (90 cm^3 wody + 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego); po ochłodzeniu wydziela się azotan hipoksantyny w stanie czystym. Przesącz od azotanu hipoksantyny zawiera resztki heteroksantyny i 1-metyloksantyny i paraksantyny. W celu rozdzielenia tych zasad powtarza się cały proceder ponownie, mianowicie przesącz ów strąca się zapomocą roztworu srebrowego lub miedziowego, a wodę uwalnia od Ag

lub Cu w znany sposób. Roztwór chlorowodorowy zasad odparowuje się, a pozostałość ługuje możliwie małą ilością wody. Nie rozpuszczą się: heteroksantyna i 1-metyloksantyna, które rozdziela się zapomocą ługu 3·3%-go; przesącz zaś zawiera hipoksantynę i paraksantynę. Z roztworu tego strąca się zasady ponownie w postaci związków srebrowych lub miedziawych, a wolne zasady krystalizuje w rozcieńczonym kwasie azotowym (90 cm^3 wody + 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego). Azotan hipoksantyny ulega wydzieleniu, a paraksantynę strąca się z przesączu zapomocą ługu sodowego.

Nadmienić należy, że guaniny, episarkiny i karniny tą metodą w moczu nie znaleziono.

II. Związki indolowe.

a) l-T r y p t o f a n (*α*-amino-*β*-indolopropionowy kwas).



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Tryptofanu dotychczas nie znaleziono w moczu; bliższe zapoznanie się z nim jest jednak dlatego wskazane, że jego produkty przeobrażenia spotykają się w moczu często.

Tryptofan jest ważnym składnikiem ciał białkowych; skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo. Krystalizuje się w 50%-wym alkoholu w postaci rombowych tafelek. Smaku słodkiego nie posiada w przeciwstawieniu do tryptofanu racemicznego. Topi się przy szybkiem ogrzewaniu w temp. 260°. $[\alpha]_D^{20} = -33°$ dla roztworów wodnych; roztwory w n-NaOH dały $[\alpha]_D^{20} = +6·12°$. Dla roztworu chlorowodorku l-tryptofanu stwierdzono $[\alpha]_D^{20} = -13·14°$.

Tryptofan łączy się z kwasami i z zasadami. Chlorowodorek $C_{11}H_{12}N_2O_2 . HCl$ otrzymuje się przy odparowaniu roztworu w kwasie solnym. P. t. 251°. Sól miedziowa $(C_{11}H_{11}N_2O_2)_2Cu$ jest całkiem nierozpuszczalna w wodzie. Sól srebrową $C_{11}H_{11}N_2O_2Ag$ otrzymuje się przez działanie $AgNO_3$ w obecności ługu sodowego lub wodzianu barowego.

Chlorowodorek estru metylowego otrzymali Abderhalden i Kempe[1]), stosując zwykły proces estryfikacyjny. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, trudno w eterze i estrze octowym. Krystalizuje się w drobnych igiełkach o p. t. 214°. Wolny ester topi się w temp. 89·5°.

Pikrynian tryptofanu $C_{11}H_{12}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$ ma barwę karminową, p. t. 195—196°.

Pochodna benzenosulfoilowa $C_{11}H_{11}N_2O_2 . SO_2 . C_6H_5$ [2]) rozpuszcza się w wodzie trudno, łatwo w alkoholu; p. t. 186°.

β-Naftalenosulfoilo-l-tryptofan[3]) $C_{11}H_{11}N_2O_2 . SO_2 . C_{10}H_7$ wytwarza trudno rozpuszczalną sól o p. t. 304°. Wolny kwas rozpuszcza się w eterze i topi w temp. 180°.

Feniloizocyjanian $C_{11}H_{11}N_2O_2$. CO . NHC_6H_5 [4]) krystalizuje się w delikatnych igłach o p. t. 166°. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu, estrze octowym i acetonie, trudno w zimnej wodzie.

α-Naftyloizocyjanian [5]) $C_{11}H_{11}N_2O_2$. CO . $NHC_{10}H_7$ krystalizuje się w igiełkach o p. t. 158—160°. Oba produkty ostatnio wspomniane są wrażliwe na działanie światła, rozkładają się, a p. t. się obniża.

Tryptofan rozkłada się przy ogrzewaniu, dając indol i skatol. Pod wpływem stopionego KOH daje amonjak, kw. szczawiowy, kw. glioksylowy i skatol. Bakterje rozkładają tryptofan na indol, skatol, kwas indolooctowy i indolopropionowy.

Z pośród reakcyj służących do wykrywania tryptofanu, na uwagę zasługują:

a) Reakcja z wodą bromową. Wodny roztwór tryptofanu zabarwia się pod wpływem bromowej lub chlorowej wody na czerwono. Nadmiaru odczynnika należy się wystrzegać, gdyż wówczas otrzymuje się zabarwienie brudno-żółte. Według Neuberga i Popowsky'ego [6]) zabarwienie czerwone tłumaczy się powstaniem jednochlorowcowych pochodnych, a żółte wielochlorowcowych. Reakcja odbywa się gładko w roztworach

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 52, 208 (1907).

[2]) Ellinger i Flamand, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 40, 3029 (1907).

[3]) Z. f. physiol. Ch. 52 208 (1907).

[4]) Tamże, 52, 208 (1907).

[5]) Neuberg i Rosenberg, Bioch. Z. 5, 458 (1907).

[6]) Tamże, 2, 369 (1906).

obojętnych albo słabo kwaśnych. W roztworach zabarwionych reakcji bromowej oczywiście nie otrzymuje się czysto. W takich przypadkach jest rzeczą wskazaną wyciągnąć utworzony barwnik estrem etylooctowym. W rozpuszczalniku tym barwnik ma wszelako nieco inny odcień, więcej fioletowy. Roztwór w estrze etylowym powoduje smugę absorbcyjną w zieleni, która w rozcieńczonych roztworach ulega rozszczepieniu na dwie, z których mniej załamana jest ciemniejszą.

b) Reakcja z kwasem glioksylowym[1]). Roztwór wodny tryptofanu zabarwia się z bardzo rozcieńczonym kwasem glioksylowym w obecności stężonego kwasu siarkowego na błękitno-fioletowo (reakcja Adamkiewicza na białka).

Reakcja wypada dodatnio nawet w razie stosowania roztworu tryptofanu 1:200000. Kwas azotowy i azotany utrudniają reakcję.

c) Reakcja z dwumetylo-p-aminobenzaldehydem[2]). Roztwór tryptofanu, zadany małą ilością słabo kwasem siarkowym zakwaszonego roztworu dwumetyloaminobenzaldehydu, zabarwia się w obecności stężonego kwasu solnego na czerwono-fioletowo. Roztwór ten daje smugę absorbcyjną w pomarańczowej części widma.

d) Przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem azotowym zabarwia się roztwór tryptofanu na żółto (reakcja ksantoproteinowa).

e) Stosując odczynnik Millona, otrzymuje się zabarwienie czerwono-brunatne.

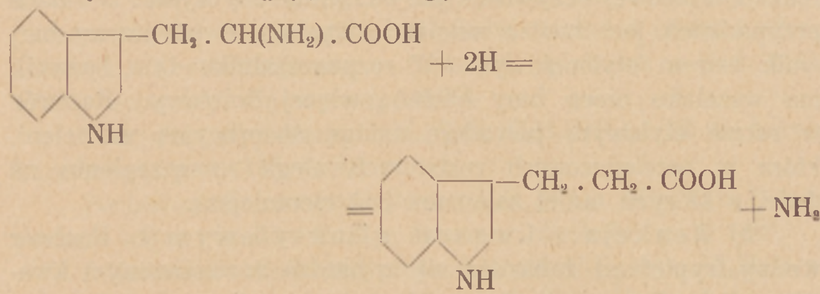
f) Roztwór tryptofanowy zabarwia trzaskę żywiczną, zwilżoną kwasem solnym, na ciemno-czerwono.

Ciała białkowe, zawierające tryptofan, dają przy gniciu szereg ciał pochodzących od indolu, które niewątpliwie zawdzięczają pochodzenie swoje tryptofanowi, na co pierwszy wskazał Nencki. Produkty owe przeobrażenia tryptofanu dostają się następnie do moczu. Następujące przeobrażenia, które

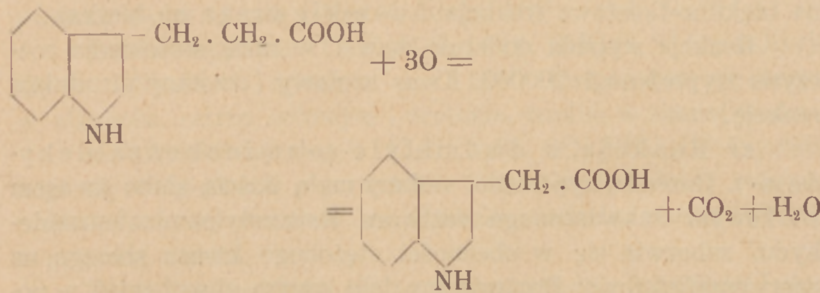
[1]) Por. reakcje ciał białkowych.

[2]) Rohde, Z. f. physiol. Ch. 44, 161 (1905).

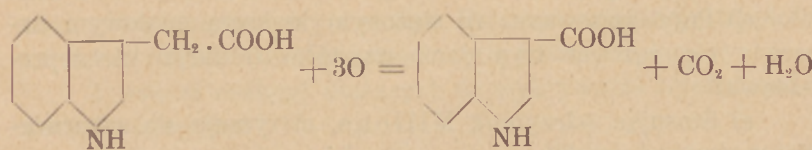
urzeczywistniono także operując z czystym tryptofanem[1]), przedewszystkiem zasługują na uwagę:



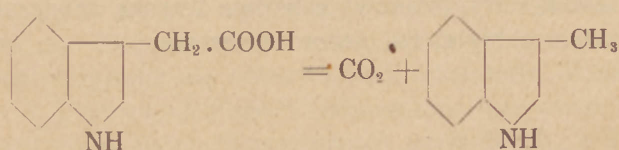
kwas indolopropionowy



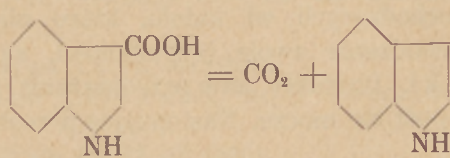
kwas indolooctowy



kwas indolokarbonowy



skatol



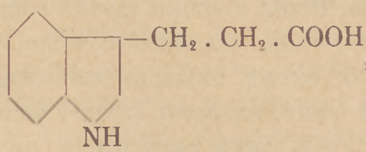
indol

---

[1]) Hopkins i Cole, Journ. of Physiol. 29, 451 (1903).

Z pośród tych ciał znaleziono w moczu kwas indolooctowy oraz indolokarbonowy. Indolu i skatolu w moczu niema, natomiast znaleziono produkt utlenienia indolu, t. zw. indoksyl w związku z kwasem siarkowym jako „indykan zwierzęcy". Skatol natomiast znajduje się w kale, a czy tak zwana czerwień skatolowa, spotykana w moczu, zwłaszcza zwierząt przeżuwających, stoi w bliższym stosunku do skatolu — dotychczas nie wyjaśniono.

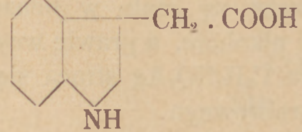
β) Kwas *β*-indolopropionowy.



$= C_{11}H_{11}NO_2$.

Związku tego nie wyosobniono dotychczas z moczu, zasługuje jednak na uwzględnienie, jako pierwszy produkt przeobrażania się tryptofanu pod wpływem bakteryj gnilnych. Zauważył go po raz pierwszy Nencki[1]). Kwas ten krystalizuje się w błyszczących, bezbarwnych tafelkach o p. t. 134°. Rozpuszcza się trudno w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej. Alkohol i eter rozpuszczają łatwo, również kwasy mineralne. Z roztworu w rozcieńczonym kwasie siarkowym strąca się przez siarczan rtęciowy. Pod wpływem stężonego roztworu azotynu sodowego roztwór w kwasie octowym daje związek nitrozowy, krystalizujący się w delikatnych żółtych igiełkach[2]) o p. t. 135°.

γ) Kwas indolooctowy.



$= C_{10}H_9NO_2$.

Kwas indolooctowy spotyka się często w moczu, zwłaszcza w przypadkach nadmiernych procesów gnilnych w kiszkach.

---

[1]) Monatshefte f. Ch. **10**, 506 (1889).

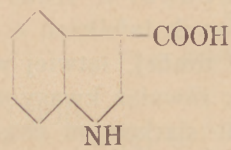
[2]) Nencki, l. c.

Według H e r t e r a [1]) ciało to stoi w bliskim stosunku do urorozeiny, barwnika często spotykanego w moczu.

Krystalizuje się w benzenie w postaci blaszek, łatwo rozpuszczalnych w alkoholu i eterze, mało w wodzie. P. t. 164—165°. Przy ogrzewaniu ponad p. t. rozkłada się na CO_2 i skatol. Sole potasowcowe rozpuszczają się w wodzie łatwo.

Charakterystyczne jest zachowanie się kwasu indolooctowego względem chlorku żelazowego. Roztwór obojętny, zawierający 1 gr. w 1 l. wody, zadaje się bardzo rozcieńczonym chlorkiem i słabo ogrzewa; niebawem roztwór zabarwia się na błękitno-czerwono i mętnieje. Przez dodanie kwasu solnego można spowodować strącenie barwnika szaro-fioletowego, który rozpuszcza się w alkoholu z barwą błękitno-czerwoną. Roztwór kwasu indolooctowego w rozcieńczonym kwasie solnym zabarwia się pod wpływem $FeCl_3$ przy ogrzewaniu na wiśniowo-czerwono.

δ) K w a s i n d o l o k a r b o n o w y.



$= C_9H_7NO_2.$

Z moczu ludzkiego kwasu tego dotychczas nie wyosobniono, stwierdzono natomiast, że mocz zawiera ciało, które przy destylacji rozszczepia się na indol; ciałem tem jest najprawdopodobniej kwas indolokarbonowy [2]).

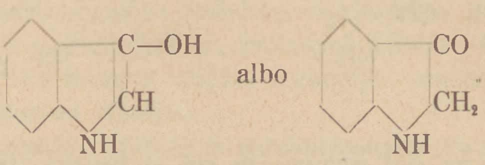
Kwas ten krystalizuje się we wrzącej wodzie w bezbarwnych blaszkach. Rozpuszcza się mało w benzenie, łatwiej w estrze octowym, eterze i alkoholu, a prawie wcale nie w eterze naftowym. Sól srebrowa $C_9H_6NO_2Ag$ strąca się przez amonjakalny roztwór azotanu srebrowego.

---

[1]) Journ. of biol. Ch. 4, 253 (1908).

[2]) J a f f é, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. Schmiedebergs Festschrift **1908**, str. 299.

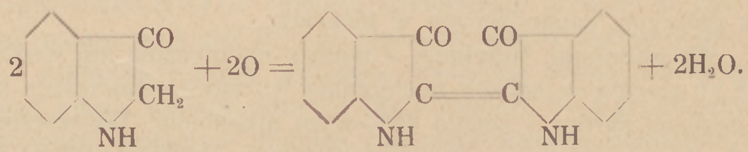
ε) Indoksyl (C_8H_7NO).



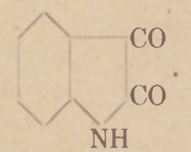
Indoksyl zjawia się w moczu w postaci estru kwasu siarkowego jako t. zw. indykan, albo w znacznie mniejszych ilościach jako związek sprzężony kwasu glikoronowego.

Indoksyl krystalizuje się w jasno-żółtych pryzmach o p. t. 85°. Rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze, chloroformie, benzenie, kwasie octowym, a zwłaszcza łatwo w acetonie. W eterze naftowym rozpuszcza się słabo. Roztwór wodny fluoryzuje zielono; w parze wodnej przegrzanej, destyluje się dość łatwo. Zapach ma kałowy.

Indoksyl bardzo łatwo się utlenia, dając indygotynę, zwłaszcza w roztworach alkalicznych:



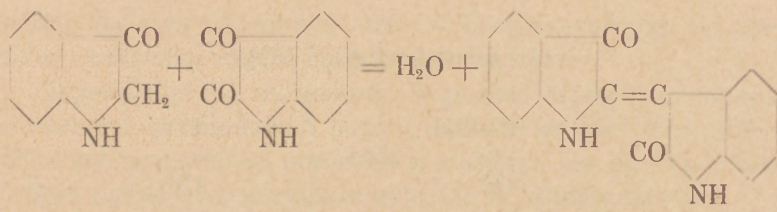
Zbyt silnego utlenienia roztworów rozcieńczonych należy się wystrzegać, gdyż utworzona indygotyna utlenia się dalej, przemieniając się w izatynę:



Indoksyl kombinuje się w kwaśnym lub alkalicznym roztworze z izatyną, dając indyrubinę[1]:

---

[1]) Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **14**, 1745 (1881); Schunck i Marchlewski, tamże 28, 539, 2525 (1895).



Indygotyna nie rozpuszcza się w wodzie, bardzo trudno w alkoholu i eterze, łatwiej w chloroformie, a najłatwiej we wrzącej anilinie.

Indyrubina jest nierozpuszczalna w wodzie, kwasach rozcieńczonych i alkaljach; rozpuszcza się zaś w organicznych rozpuszczalnikach z barwą czerwoną [1]).

Ester siarkowy indoksylu (indykan zwierzęcy)

$$C_8H_6N . O : SO_2 . OH$$

znajduje się zawsze w moczu ludzkim i zwierząt mięsożernych. Powstaje z indolu ciał białkowych, który ulega utlenieniu na indoksyl, ten zaś z kolei łączy się z kwasem siarkowym. Ilość zatem indykanu w moczu zależy od gatunku pokarmu i procesów gnilnych, zachodzących w kiszkach.

Wyosobnienie indykanu z moczu uskutecznia się według E. Schuncka w sposób następujący [1]): mocz odparowuje się do gęstości syropu i zadaje 96%-wym alkoholem. Wytworzony osad odsącza się, a przesącz zadaje równą objętością eteru. Po 24 godzinach sączy się ponownie i strąca stężonym roztworem kwasu szczawiowego, osad odsącza się szybko, a przesącz alkalizuje stężonym roztworem węglanu potasowego, eter odparowywa, a pozostałość koncentruje do gęstości syropu. Syrop rozpuszcza się w 15—20-krotnej ilości alkoholu absolutnego i pozostawia płyn w naczyniu zamkniętem w spokoju na przeciąg jednego dnia. Otrzymany osad zbiera się na sączku, wyciąga 96%-wym alkoholem i pozostawia roztwór do krystalizacji. Przesącz od głównego osadu zawiera jeszcze nieco soli potasowej kwasu indoksylosiarkowego; uzyskuje się go przez strącenie przesączu eterem, przyczem naprzód wydzielają się mazie, od których się płyn odlewa, a płyn odstawia do kry-

[1]) Por. Hoppe-Seyler, Z. f. physiol. Ch. 7, 423 (1883).

stalizacji. Otrzymuje się kryształki soli potasowej, którą można oczyścić przez ponowną krystalizację w gorącym alkoholu.

Sól potasowa estru indoksylosiarkowego krystalizuje się w alkoholu w postaci białych, lśniących tafelek i blaszek, które rozpuszczają się łatwo w wodzie i gorącym alkoholu, natomiast trudno w alkoholu zimnym.

Pod wpływem gorących rozcieńczonych kwasów mineralnych następuje rozkład na kwas siarkowy i indoksyl, który w razie użycia stężonych roztworów wydziela się w postaci oleistych kropli o zapachu charakterystycznym. W obecności powietrza, a zwłaszcza środków utleniających, jak $FeCl_3$, H_2O_2 i t. d., wytworzony indoksyl utlenia się dalej na indygotynę.

Wykrycie indoksylu sprzężonego w moczu (znajdującego się w związku z kwasem siarkowym lub glikoronowym) polega na rozkładzie jego sprzężonych związków pod wpływem hydrolitycznie działających ciał (kwasów) i utlenieniu utworzonego indoksylu. Ponieważ mocz zawiera ciała, które mogą przytem wywierać wpływ ujemny, należy mocz poddać przedwstępnie działaniu octanu ołowiawego lub octu ołowiowego. Obermayer[1]) polecił następujący przepis: 10 cm^3 moczu zadaje się 1 cm^3 10%-go roztworu octanu ołowiawego, miesza dokładnie i sączy. Przesącz zadaje się równą ilością stężonego kwasu solnego, który w litrze zawiera 2—4 gr. chlorku żelazowego, następnie kilkoma cm^3 chloroformu i dokładnie miesza. Utworzona w tych warunkach indygotyna rozpuszcza się z barwą błękitną w chloroformie. Jeżeli mocz zawiera związki jodowe, które pod wpływem środków utleniających ($FeCl_3$) wydzielają jod, chloroform zabarwi się na niebiesko-fioletowo nawet w nieobecności indygotyny. Jod usuwa się przez działanie tiosiarczanu sodowego, a trwała barwa chloroformu niebieska będzie wtedy niewątpliwym dowodem obecności indygotyny.

Niekiedy w reakcji tej otrzymuje się fioletowe zabarwienie chloroformu, spowodowane obecnością obok indygotyny indyrubiny. Dotychczas nie udało się wyjaśnić, jakie czynniki sprzyjają wytwarzaniu się czerwonego barwnika.

Ilościowe oznaczenie indykanu w moczu. Do oznaczenia ilościowego mamy szereg metod do dyspozycji;

---

[1]) Wiener klin. Wochenschr. 3, 176 (1890).

można utworzoną indygotynę zważyć, albo po przemienieniu w kwas sulfonowy zmiareczkować zapomocą płynu utleniającego, albo przemienić indoksyl pod wpływem izatyny w indyrubinę i zważyć ją, albo wreszcie oznaczyć indygotynę i indyrubinę, zwykle obok siebie powstające, spektrokolorymetrycznie. Z wyjątkiem ostatniej żadna z przytoczonych metod nie posiada cech wielkiej ścisłości; spektrokolorymetryczna zaś metoda tylko wówczas może dać ścisłe wyniki, jeżeli przemiana indoksylu w indygotynę, względnie indyrubinę, odbyła się ilościowo.

a) Metoda Wanga[1]). 300 cm^3 moczu (w razie badania moczu bogatego w indykan wystarcza 25 cm^3) strąca się 20%-wym roztworem octanu ołowiawego, sączy, przemywa osad, a przesącz zadaje równą objętością odczynnika Obermayera i płyn wykłóca kilka razy chloroformem w rozdzielaczu. Ekstrakty chloroformowe łączy się i oddestylowywa rozpuszczalnik. Pozostałość suszy się przez pewien czas na kąpieli wodnej, zadaje 3—4 cm^3 stężonego kwasu siarkowego, a po 24 godzinach rozcieńcza do 100 cm^3 wodą. Roztwór ten miareczkuje się roztworem nadmanganianu potasowego. Używa się roztworu zawierającego w litrze 3 gr.; 5 cm^3 rozcieńcza się do 200 cm^3 wodą. Koniec reakcji poznaje się po zniknięciu zabarwienia zielonego. 1 cm^3 roztworu nadmanganianu odpowiada 0·165 mg. indygotyny.

Metodę tę modyfikowano kilkakrotnie. Ponieważ chloroform ekstrahować może poza indygotyną ciała, które ulegają utlenieniu przez nadmanganian potasu, Maillard[2]) poleca przemywanie roztworu chloroformowego przed odparowaniem ługiem sodowym 1‰-wym, a potem wodą.

Ellinger[3]) poleca następującą modyfikację: mocz zakwasza się kwasem octowym i strąca $^1/_{10}$ objętością octanu ołowiawego. Jeżeli mocz ma ciężar właściwy wyższy aniżeli 1040, należy go rozcieńczyć połową objętości wody. Następnie dodaje się potrzebną ilość odczynnika Obermayera i ekstrahuje kilkakrotnie w rozdzielaczu chloroformem. Ilość chloro-

[1]) Om Indicanuri, Christiania 1900.
[2]) Z. f. physiol. Ch. 41, 440 (1904).
[3]) Tamże, 38, 190 (1903).

formu powinna być tak dobrana, ażeby 3—4-krotna ekstrakcja 30 cm³ wystarczała; każdorazowe kłócenie płynu ma trwać dwie minuty. Chloroformowe ekstrakty sączy się do suchej kolby. Po oddestylowaniu chloroformu na kąpieli wodnej suszy się pozostałość w kolbie na kąpieli wodnej w ciągu 5 minut, następnie przemywa wodą 2—3-krotnie tak długo, jak woda ulega zabarwieniu. Indygotynę w ten sposób przemytą ciepłą wodą rozpuszcza się w 100 cm³ czystego kwasu siarkowego, który oczywiście nie powinien działać odbarwiająco na nadmanganian, ogrzewając w ciągu 5—10 minut na wrzącej kąpieli wodnej. Po rozpuszczeniu rozcieńcza się 100 cm³ wody i miareczkuje nadmanganianem o koncentracji podanej przez Wanga. Miano nadmanganianu potasowego należy oznaczyć czystą indygotyną. Szczególną uwagę należy zwracac na natychmiastową ekstrakcję chloroformem indygotyny utworzonej. Dłuższa zwłoka jest powodem strat indygotyny. Podobną metodę podał też Imabuchi [1]).

b) Metoda Kozłowskiego [2]). Metoda ta jest spektrokolorymetryczna. Spółczynnik ekstynkcji oznaczono dla roztworów chloroformowych indygotyny i indyrubiny i na zasadzie ich wyliczono spółczynnik absorbcji dla dwu gatunków promieni, mianowicie żółtych światła sodowego ($\lambda = 589{\cdot}3$) i zielonych lampy kwarcowo-rtęciowej ($\lambda = 546{\cdot}1$), przyczem otrzymano:

	światło sodowe	światło rtęciowe
Indygotyna	$A = 0{\cdot}027274$	$A = 0{\cdot}11068$
Indyrubina	$A = 0{\cdot}058542$	$A = 0{\cdot}0241807$

Szczegóły metody w zastosowaniu są następujące: 20 cm³ moczu zadaje się 5—10 cm³ 10%-go roztworu octanu ołowiawego, sączy, dokładnie przemywa wodą i zadaje odczynnikiem Obermayera (por. wyżej). Otrzymany płyn ekstrahuje się w rozdzielaczu kilkakrotnie małemi porcjami chloroformu (5—10 cm³) w celu wyciągnięcia w zupełności utworzonych barwników. Ekstrakty chloroformowe łączy się i przepłókuje naprzód 0·1-wym roztworem wodzianu sodowego, potem wodą i wreszcie mierzy ich objętość cylindrem miarowym lub też

---

¹) Z. f. physiol. Ch. **60**, 504 (1909).

²) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1911**, 47.

dopełnia roztwór w kolbce miarowej do pewnej określonej objętości, n. p. 50 cm³. Wreszcie oznacza się spółczynnik ekstynkcji tego płynu dla promieni świetlnych sodowych i zielonych rtęciowych w warstwach 0·1, 0·5 lub 1·0 cm. zależnie od natężenia zabarwienia roztworu. Otrzymane wartości wprowadza się do wzorów [1]):

$$x = \frac{(E_1 d - Eb)ac}{ad - bc}$$

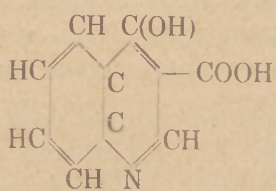
$$y = \frac{(Ea - E_1 c)bd}{ad - bc}$$

i w ten sposób oznacza x i y, t. j. koncentrację indygotyny i indyrubiny roztworu chloroformowego. Obliczenie zawartości tych barwników w moczu nie przedstawia już żadnych trudności.

Ilość indykanu w normalnym moczu wynosi według **Jaffégo** dziennie 0·0045—0·0195 gr. Mocz koński zawiera znacznie więcej, 0·184 gr. do 0·25 gr. w litrze. Mocz noworodków nie zawiera indykanu wcale.

III. Związki chinolinowe moczu.

Pochodne chinoliny znaleziono dotychczas tylko w moczu psa, mianowicie kwas kynurenowy czyli γ-hydroksy-β-chinolinokarbonowy:



$= C_{10}H_7NO_3$.

Związek ten znany jest już od czasów **Liebiga** [2]), a syntezę jego wykonał **Camps** [3]).

Kwas kynurenowy otrzymuje się z moczu psa w sposób następujący [4]): mocz zakwasza się kwasem solnym (20 cm³ stę-

---

¹) Por. str. 24.

²) Ann. d. Ch. & Pharmazie 86, 125 (1853); 108, 354 (1858).

³) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34, 2703 (1901)

⁴) **Hofmeister**, Z. f. physiol. Ch. 5, 66 (1880).

żonego kwasu solnego na 100 cm^3 moczu), a następnie zadaje kwasem fosforowolframowym tak długo, jak powstaje osad. Osad się odsącza, przemywa rozcieńczonym kwasem siarkowym (1 objęt. stężonego kw. siarkowego na 20 objęt. wody) i rozkłada w zwykły sposób wodorotlenkiem barowym. Płyn, uwolniony od nierozpuszczalnych soli barowych, traktuje się w temp. wrzenia bezwodnikiem węglowym, sączy, a przesącz koncentruje do małej objętości i zakwasza jeszcze w stanie ciepłym kwasem solnym, poczem kwas kynurenowy ulega wydzieleniu. W celu oczyszczenia wydzielonych kryształów rozpuszcza się je w słabym amonjaku, roztwór gotuje z węglem kostnym, sączy i strąca kwasem solnym. Operację tę powtarza się ewentualnie kilka razy.

Czysty kwas kynurenowy nie rozpuszcza się prawie wcale w zimnej wodzie, trudno w gorącej. W gorącym alkoholu rozpuszcza się dość łatwo. P. t. 266—267°. Krystalizuje się z 1 cząsteczką wody, która ulatnia się w 150°.

Z pośród soli przytaczamy: $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$ bardzo trudno rozpuszczalny, zielono-żółty proszek krystaliczny;

$$C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$$

bardzo trudno rozpuszczalna w wodzie. Z solami ciężkich metali daje sól barowa kwasu kynurenowego trudno rozpuszczalne połączenia.

Przy ogrzewaniu kwasu kynurenowego ponad punkt topliwości wydziela się bezwodnik węglowy i powstaje t. zw. kynuryna.

Źródłem kw. kynurenowego w ustroju psa jest, jak wykazały badania Ellingera[1]), tryptofan ciał białkowych, wchodzących w skład pożywienia. W celu identyfikowania tego ciała należy wyosobnić je w stanie czystym, a następnie wykonać reakcję następującą, podaną przez Jaffégo[2]). Odrobinę kwasu kynurenowego zadaje się w miseczce porcelanowej kwasem solnym i chloranem potasowym i odparowywa na kąpieli wodnej do sucha; otrzymuje się w ten sposób między innemi czterochlorohydroksykynurynę, która pod wpływem amonjaku zabarwia

[1]) Z. f. physiol Ch. 43, 325 (1904).
[2]) Tamże, 7, 399 (1889).

się naprzód na brunatno-zielono, a potem szmaragdowo-zielono. Przy ogrzewaniu barwa przybiera odcień brudno-fioletowy.

D) Sprzężone aminowe ciała.

a) Kwas hipurowy (benzoilоglikokol).

$$HOOC\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,CO\,.\,C_6H_5 = C_9H_9NO_3.$$

Kwas hipurowy zawdzięcza pochodzenie swoje tej okoliczności, że liczne ciała organiczne ulegają w ustroju utlenieniu na kwas benzoesowy, który wydziela się przeważnie w związku z aminooctowym kwasem, jako benzoilowa pochodna tego ostatniego. Mocz ludzki zawiera stosunkowo mało tego ciała; produkcja dzienna rzadko przenosi 1 gr., zwykle mniej, 0·7 gr. Po spożyciu znaczniejszych ilości jarzyn lub owoców ilość wydzielonego kwasu hipurowego się powiększa, może dojść do 2 gr. Mocz zwierząt trawożernych zawiera kwasu hipurowego znacznie więcej.

Kwas hipurowy krystalizuje się w długich, bezbarwnych, pryzmatycznych kryształach; p. t. 187·5°. W gorącej wodzie rozpuszcza się dość łatwo, w zimnej trudno. Rozpuszcza się w alkoholu, nie rozpuszcza w eterze, chloroformie, eterze naftowym, benzenie, siarczku węglowym.

Sole jego potasowcowe i wapniowcowe są łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Wyosobnienie kwasu hipurowego z moczu uskutecznia się w sposób następujący: mocz ludzki [1]) alkalizuje się słabo i odparowuje na kąpieli wodnej. Otrzymany syrop ekstrahuje się alkoholem, sączy, a alkohol wydala przez destylację. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie, zakwasza kwasem solnym i ekstrahuje sześciokrotnie estrem octowym. Roztwór w estrze przemywa się nasyconym roztworem soli kuchennej i odparowywa; otrzymuje się w ten sposób mieszaninę kwasu hipurowego, tłuszczu i kwasów tłuszczowych wolnych od azotu. Produkt ten ekstrahuje się eterem naftowym, który usuwa tłuszcze, kwas benzoesowy i inne kwasy, podczas gdy kwas hipurowy pozo-

---

[1]) Bunge i Schmiedeberg, Archiv f. exper. Pathol. & Pharmakol. 6, 237 (1877).

staje. Krystalizuje się go wreszcie w wodzie. W razie potrzeby odbarwia się węglem kostnym. Niekiedy krystalizacja przedstawia trudności. Wówczas przygotowuje się naprzód sól cynkową przez gotowanie z węglanem cynkowym, odparowywa do sucha i ekstrahuje alkoholem. Przesącz uwalnia się od alkoholu, wyciąga wodą, zakwasza kwasem solnym i ekstrahuje estrem octowym. Dalsze postępowanie jak wyżej. Gonnermann[1]) proponuje następujący sposób oczyszczania surowego kwasu hipurowego; niekrystalizujący syrop rozpuszcza się w chloroformie i dodaje na 20 cm³ roztworu 1 cm³ benzenu. Z płynu wydziela się po pewnym czasie kwas hipurowy, który przemywa się naprzód chloroformem zawierającym benzen, a potem czystym chloroformem.

Do utożsamienia wyosobnionego kwasu hipurowego posługujemy się punktem topliwości, stosunkami rozpuszczalności i następującym odczynem, podanym przez Spiro[2]): jednę cząsteczkę gramową kwasu hipurowego, 3 cząsteczki bezwodnika octowego, 1 czątеczkę stopionego octanu sodowego i 1 cząsteczkę aldehydu benzoesowego miesza się dokładnie; mieszanina zabarwia się niebawem na żółto, a po ogrzaniu na kąpieli wodnej i późniejszem ochłodzeniu zestala się cała masa w postaci zbiorowiska żółtych kryształów. Utworzony związek jest laktimidem kwasu benzoiloaminocynamonowego; przemywa się go zimnym alkoholem, a następnie krystalizuje we wrzącym i otrzymuje w ten sposób żółte kryształki o p. t. 165—166°.

Do ilościowego oznaczenia kwasu hipurowego nadaje się następująca metoda, podana przez Henriquesa i Sörensena[3]): 50 cm³ moczu zadaje się 5 cm³ $\frac{1}{2}$ n kwasu solnego i ekstrahuje sześciokrotnie estrem octowym. Ekstrakt przemywa się raz wodą, umieszcza w kolbce Kjeldahla, usuwa ester octowy przez destylację, a pozostałość zadaje się 50 cm³ 30%-go kwasu solnego i słabo gotuje w ciągu 2—3 godzin. Kwas hipurowy w tych warunkach ulega rozkładowi na kwas benzoesowy i glikol. Całość odparowywa się następnie na łaźni wodnej, zobojętnia $\frac{1}{5}$ n ługiem sodowym, posługując się lakmu-

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. 59, 45 (1894).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 28, 177 (1899).
[3]) Z. f. physiol. Ch. 63, 37 (1909); 64, 135 (1909).

sem jako wskaźnikiem i oznacza kwas aminooctowy zapomocą miareczkowania t. zw. formolowego (por. str. 362).

β) Kwas fenaceturowy.

$$HOOC . CH_2 . NH . CO . CH_2 . C_6H_5 = C_{10}H_{11}NO_3.$$

Jeżeli organiczne ciała wprowadzone do ustroju ulegną utlenieniu na kwas fenilooctowy, wówczas wydzielenie jego z moczu następuje w postaci związku z glikokolem, jako kwas fenaceturowy. Duże ilości tego związku zawiera mocz koński. Mocz ludzki nie zawsze go zawiera.

Z moczu końskiego wyosabnia się kwas fenaceturowy w sposób następujący: 1 litr koncentruje się przez odparowanie do 200 cm^3 i dodaje 800 cm^3 alkoholu, sączy, odparowuje i pozostałość rozpuszcza w wodzie i silnie zakwasza kwasem solnym. Gdyby w tych warunkach uległ wydzieleniu kwas moczowy, odsącza się go, a przesącz traktuje kilkakrotnie eterem, który rozpuści kwas hipurowy i fenaceturowy. Z roztworu tego wyciąga się oba kwasy zapomocą roztworu węglanu sodowego, z którego po zakwaszeniu wyciąga się je znów eterem. Teraz odparowywa się eter w zupełności, pozostałość rozpuszcza w 50—80 cm^3 wody wrzącej, a roztwór pozostawia w spokoju na 24 godzin; kwas hipurowy ulegnie wydzieleniu, a przesącz koncentruje się do 15 cm^3, ochładza, przyczem kwas fenaceturowy wydziela się w stanie dość czystym. Oczyszcza się go przez krystalizowanie ponowne w wodzie.

Kwas fenaceturowy zewnętrznie przypomina kwas hipurowy; krystalizuje się we wrzącej wodzie w blaszkach białych. Przy powolnem krystalizowaniu otrzymuje się duże pryzmy zaostrzone. W alkoholu i estrze octowym krystalizuje się w kryształkach podobnych do sześcianów. W wodzie rozpuszcza się łatwiej niż kwas hipurowy; p. t. 143°.

Sole potasowcowe rozpuszczają się w wodzie łatwo, również sól wapniowa. Sól miedziowa jest proszkiem błękitnym, krystalicznym, dość trudno rozpuszczalnym, srebrowa rozpuszcza się bardzo trudno.

Utożsamia się kwas fenaceturowy po wyosobnieniu w stanie czystym punktem topliwości i analizą.

γ) Kwas orniturowy.

$$
\begin{array}{ll}
CH_2 . NH . COC_6H_5 & \\
| & \\
CH_2 & \\
| & \\
CH_2 & = C_{19}H_{20}N_2O_4 . \\
| & \\
CH-NH . COC_6H_5 & \\
| & \\
COOH &
\end{array}
$$

Kwas ten, dwubenzoilowa pochodna ornityny, znajduje się w moczu ptaków[1]) zamiast kwasu hipurowego. W moczu ludzkim dotychczas go nie znaleziono.

Kwas orniturowy rozpuszcza się bardzo trudno nawet w wodzie gorącej, nie rozpuszcza się w eterze, trudno w alkoholu i estrze octowym. Krystalizuje się we wrzącym alkoholu w postaci delikatnych igiełek. P. t. 188—189°; $[\alpha]_D^{20} = +9{\cdot}95^0$ w $5^0/_0$-wym roztworze.

δ) Kwasy merkapturowe.

Aczkolwiek ciał tego szeregu nie wyosobniono dotychczas z moczu ludzkiego, zasługują na uwagę jako pochodne cysteiny. Zjawiają się one w moczu psów, karmionych pochodnemi chlorowcowemi benzenu i naftalenu. Ogólny wzór tych ciał jest następujący:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-S-C_6H_4Cl(Br, I) \\
| \\
CH . NH . COCH_3 \\
| \\
COOH
\end{array}
$$

Zamiast układu benzenowego może być naftalenowy.

Do wyosobnienia kwasów merkapturowych można się posługiwać następującą metodą, podaną przez Friedmanna[2]), którą zastosowano do badania moczu psa karmionego bromobenzenem. Mocz zadaje się $^1/_{10}$ objętości stężonego kwasu sol-

[1]) Jaffé, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1925 (1877); **11**, 406 (1878).

[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 486 (1904).

negu i pozostawia w spokoju na 10 dni. Wydzielone kryształy oddziela się od płynu i przemywa przez dekantację wodą tak długo, jak zabarwia się na żółto. Następnie rozpuszcza się je, ogrzewając w 10%-wym amonjaku i sączy kilka razy przez węgiel kostny, zgęszcza i odstawia do krystalizacji. Przy ochłodzeniu wydziela się sól amonową, którą się odsącza, rozpuszcza w 20-krotnej ilości wrzącej wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym, na skutek czego większość kwasu merkapturowego wydziela się w postaci krystalicznej.

Kwasy merkapturowe rozpuszczają się w wodzie i eterze bardzo trudno, a w alkoholu dość łatwo. Przy gotowaniu z alkaljami rozkładają się na kwas pyrogronowy, octowy, merkaptany i amonjak. W moczu znajdują się one w związku z kwasem glikoronowym.

ε) Kwasy żółciowe.

Normalne mocze zapewne nie zawierają kwasów żółciowych. W przypadkach natomiast żółtaczki występują mniejsze lub większe ilości, zarówno kw. taurocholowego, jak glikocholowego.

a) Kwas glikocholowy $C_{26}H_{43}NO_6$ jest kombinacją kwasu aminooctowego i cholowego. Kwas ten rozpuszcza się bardzo trudno w wodzie, łatwo w alkoholu; eter rozpuszcza mało. Roztwór alkoholowy skręca w prawo, $[\alpha]_D^{20} = +32{\cdot}3^0$. Z alkoholowego roztworu strąca się kwas glikocholowy wodą, przyczem wydziela się w postaci delikatnych, puszystych igiełek. Z potasowcami daje sole, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Wodne roztwory tych soli strącają się przez większość ciężkich metali, n. p. octan ołowiawy, siarczan miedziowy, chlorek żelazowy, azotan srebrowy. Utworzone osady rozpuszczają się przeważnie w alkoholu.

b) Kwas taurocholowy $C_{26}H_{45}NSO_7$ jest kombinacją tauryny, t. j. kwasu aminoetanosulfonowego z kw. cholowym. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze, benzenie, chloroformie i ligroinie. Krystalizuje się albo w delikatnych igiełkach, albo w pryzmach. Sole potasowcowe rozpuszczają się w wodzie łatwo, w alkoholu trudno;

eter strąca je z roztworów alkoholowych w postaci krystalicznej. Z solami ciężkich metali powstają osady naogół nieco łatwiej rozpuszczalne, niż odpowiednie związki kwasu glikocholowego.

Wykrycie kwasów żółciowych w moczu uskutecznia się zapomocą reakcji Pettenkofera[1]); należy je jednak naprzód z moczu wyosobnić, co się uskutecznia według Hoppe-Seylera w sposób następujący: niezbyt małą ilość moczu strąca się amonjakiem i octanem ołowiawym. Osad odsącza się, przemywa wodą i wygotowywa kilkakrotnie alkoholem, na skutek czego sole ołowiawe kwasów żółciowych ulegają rozpuszczeniu. Wyciąg alkoholowy odparowuje się do sucha po dodaniu kilku kropli roztworu węglanu sodowego. Z suchej pozostałości ekstrahuje się alkoholem sole sodowe kwasów żółciowych, roztwór znacznie koncentruje i strąca je eterem. Otrzymuje się zwykle osad żywicowaty, z którym wykonywa się próbę Pettenkofera. Jeżeli mocz zawiera białko, należy je naprzód usunąć przez koagulację, a ponieważ strąt białkowy porywa nieco kwasów żółciowych, należy go wygotować alkoholem, a wyciąg otrzymany połączyć z wyżej otrzymanym. Reakcję Pettenkofera wykonywa się w sposób następujący: roztwór produktu, w którym spodziewamy się kwasów żółciowych, zadajemy kilku kroplami 10%-go roztworu cukru trzcinowego i dodajemy $\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$ objętości stężonego kwasu siarkowego. W miejscu zetknięcia się obu płynów powstanie pierścień fioletowy. Ponieważ reakcja ta jest furfurolowa, można użyć, zamiast roztworu cukru, 0·1%-wego furfurolu[2]). Barwnik wytworzony powoduje dwie smugi absorbcyjne w widmie: jednę pomiędzy *D* i *E* a drugą przed *F*. Bada się płyn po rozcieńczeniu alkoholem lub stężonym kwasem siarkowym.

Ilościowe oznaczenie kwasów żółciowych można wykonać przybliżenie, posługując się ich optyczną czynnością. Wyosobnione sole sodowe rozpuszcza się w alkoholu, w razie potrzeby odbarwia węglem kostnym i bada w aparacie polaryzacyjnym. Skręcenie właściwe soli sodowej kwasu glikocholowego,

[1]) Ann. d. Ch. & Pharmazie 52, 90 (1844).
[2]) Z. f. physiol. Ch. 52, 90 (1887).

rozpuszczonej w 90%-wym alkoholu wynosi $[\alpha]_D^{18^\circ} = +28{\cdot}8^\circ$, a soli kwasu taurocholowego $[\alpha]_D = +24{\cdot}5^\circ$.

E) Ciała białkowe moczu.

Ciała białkowe zawierają węgiel, wodór, tlen, azot i siarkę; niektóre oprócz tego fosfor, inne znów nie zawierają siarki. Podstawą cząsteczki ciał białkowych są aminokwasy, które łączą się z sobą w długie łańcuchy w ten sposób, iż grupa karbonowa jednego kwasu sprzęga się z grupą aminową drugiego. Prototypem białka będzie n. p. następujący t. zw. peptyd, przedstawiający kombinację glikokolu, alaniny i tyrozyny:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
CH_2 . NH_2 . CO - NH - CH - CO \quad NH - CH - CH_2 - C_6H_4 . OH. \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3
\end{array}
$$

Ciała białkowe dzieli się na następujące trzy główne grupy: 1) prawdziwe (właściwe) ciała białkowe; 2) proteidy; 3) albuminoidy. Ciała białkowe właściwe dają pod wpływem środków hydrolitycznych mniej więcej te same aminokwasy lecz w różnych ilościach; proteidy dają w tych warunkach obok zwykłych aminokwasów jeszcze specjalne układy atomowe, we właściwych ciałach białkowych nie spotykane, jak n. p. purynowy. Albuminoidy wreszcie nie dają się włączyć na zasadzie chemicznych i fizycznych ich własności ani do pierwszej ani do drugiej grupy, pomimo że w zasadzie do ciał białkowych należą.

1. Albuminy, ciała białkowe rozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonych roztworach soli, kwasów i alkaljów; można roztwory ich rozcieńczać przez dodanie wody lub poddawać dializie, nie powodując ich strącenia. Koagulują się przy ogrzewaniu zakwaszonych ich roztworów. Nie strącają się przy zmieszaniu z równą objętością nasyconego roztworu siarczanu amonowego, ani też przy nasyceniu roztworów siarczanem magnezowym. Charakter mają amfoterowy.

2. Globuliny rozpuszczają się w rozcieńczonych roztworach soli i alkaljach, nie rozpuszczają w czystej wodzie. Roztwory w alkaljach wydzielają częściowo globulin pod wpływem

bezwodnika węglowego; roztwory w rozcieńczonych solach wydzielają globulin pod wpływem dializy. Przy ogrzaniu roztwory ulegają koagulacji. Zmieszane z równą objętością siarczanu amonowego roztwory globulinów mętnieją na skutek wydzielania się globulinu. Charakter mają słabo, lecz zdecydowanie kwaśny.

Do globulinów zalicza się także niektóre ciała białkowe zawierające kwas fosforowy, t. zw. nukleoalbuminy, nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w alkaljach.

3. Histony i protaminy odznaczają się wybitnie zasadowym charakterem; przy rozkładzie hydrolitycznym dają dużo dwuaminokwasów (lizyny i argininy). Z kwasami mineralnemi łączą się, wytwarzając sole. Histony nie rozpuszczają się w kwasach, podczas gdy protaminy rozpuszczają się dość łatwo.

Proteidy dzielimy na:

1. Nukleoproteidy, które składają się z cząsteczki właściwego białka i kwasów nukleinowych. Te ostatnie zaś są kombinacją kwasu fosforowego z zasadą purynową, pirymidynową i cukrem. Nukleoproteidy rozpuszczają się w wodzie i w roztworach soli, a szczególnie łatwo w alkaljach; z tych ostatnich strącają się pod wpływem kwasów, lecz rozpuszczają znów w nadmiarze kwasu.

2. Hemoglobina, barwnik krwi, ciało białkowe złożone z pewnego histonu (globiny) i skomplikowanego układu barwnikowego.

3. Glikoproteidy zawierają w cząsteczce kompleks węglowodanowy (glikozamin); są one stosunkowo bardzo wytrzymałe na działanie kwasów i zasad. Charakter mają wyraźnie kwaśny, rozpuszczają się w wodzie i rozcieńczonych kwasach z trudnością, łatwo w alkaljach.

Albuminoidy. Do tej grupy zaliczamy składniki szkieletu i tkanek, jak kolagen, keratynę, elastynę i t. d.

Ogólne reakcje ciał białkowych.

Z powodu analogicznej budowy ciała białkowe mają szereg reakcyj wspólnych, które służyć mogą do ich wykrywania.

a) Reakcje barwne.

1. Reakcja biuretowa[1]) (por. str. 380). Roztwór wodny ciała białkowego, zadany małą ilością siarczanu miedziowego, a potem nadmiarem ługu sodowego lub potasowego, zabarwia się zależnie od natury badanego białka na czerwono, czerwono-fioletowo lub błękitno-fioletowo. Nadmiaru miedzi należy się wystrzegać, tak samo ogrzewania.

2. Reakcja Millona[2]) (por. str. 321). Przy badaniu wodnego roztworu białka odczynnikiem Millona zwykle powstaje osad. Przy ogrzaniu zabarwia się osad, albo jeżeli taki nie powstał, płyn na różowo lub ciemno-czerwono. Reakcję tę można wykonać także z ciałami białkowemi stałemi; wskazuje ona na obecność grupy fenolowej, a więc w zastosowaniu do ciał białkowych na tyrozynę.

3. Reakcja ksantoproteinowa[3]). Przy traktowaniu roztworów ciał białkowych stężonym kwasem azotowym zabarwiają się takowe zwłaszcza przy ogrzaniu na żółto; zabarwienie staje się pomarańczowe pod wpływem amonjaku, a czerwono-brunatne pod wpływem ługu. Reakcję tę powoduje nitrowanie się rdzeniów aromatycznych, tkwiących w cząsteczce ciała białkowego.

4. Odczyn Adamkiewicza[4]). Ciała białkowe rozpuszczone w kwasie octowym, zawierającym nieco kwasu glioksylowego[5]), dają pod wpływem stężonego kwasu siarkowego zabarwienie fioletowe. Roztwór powoduje w widmie smugę pomiędzy linjami *b* i *F*. Z roztworami wodnemi ciał białkowych reakcję wykonywa się w ten sposób, iż dodaje się 1 objętość stężonego kwasu siarkowego i 2 objętości kwasu octowego i ogrzewa.

Zamiast handlowego bezwodnego kwasu octowego, który nie zawsze zawiera kwas glioksylowy, stosować można odczynnik, przyrządzony według Benedicta w sposob następujący: 10 gr. proszku magnezowego zawiesza się w wodzie i dodaje

---

[1]) Rose, Poggendorffs Annalen 28, 137 (1833).

[2]) C. r. 28, 40 (1849).

[3]) O. v. Fürth, Einwirkung von HNO_3 auf Eiweisstoffe, Strassburg. Salkowski, Z. f. physiol. Ch. 12, 215 (1887).

[4]) Archiv f. d. ges. Physiol. 9, 156 (1874).

[5]) Hopkins, Cole, Proc. Roy. Soc. 68, 21 (1901).

stopniowo 250 cm^3 wodnego, nasyconego roztworu kwasu szczawiowego; ten ostatni ulega redukcji. W razie zbyt gwałtownego przebiegu reakcji należy chłodzić z zewnątrz wodą. Po dodaniu roztworu kwasu szczawiowego kłóci się płyn i sączy; przesącz zakwasza się kwasem octowym.

Reakcję Adamkiewicza powoduje obecność tryptofanu w cząsteczce ciała białkowego. Białka układu tego nie zawierające nie dają jej.

6. Reakcja siarczkoołowiowa. Roztwór białkowy, gotowany z ługiem sodowym i octanem ołowiawym, daje czarny osad siarczku ołowiu. Reakcja powoduje się obecnością w białku układu cystynowego, który pod wpływem gorących alkaljów ulega rozkładowi, wydzielając siarkowodór.

7. Odczyn Molischa[1]). Roztwór alkoholowy α-naftolu i kwas siarkowy, dodane po kolei do roztworu ciała białkowego, powodują zabarwienie płynu na czerwono. Reakcja warunkuje się obecnością układów węglowodanowych w cząsteczce białka. Najsilniej dają ją glikoproteidy, nie dają jej wcale protaminy.

8. Reakcja z p-dwumetyloaminobenzaldehydem[2]). Roztwór lub zawiesinę ciała białkowego zadaje się 5—10 kroplami 5%-go roztworu słabo kwaśnego p-dwumetyloaminobenzaldehydu, a następnie ostrożnie, często wstrząsając płynem, kwasem siarkowym; powstaje zabarwienie czerwono-fioletowe, a po pewnym czasie ciemno-fioletowe. W razie użycia bardzo rozcieńczonego roztworu białkowego postępuje się w ten sposób, że do roztworu dodaje się roztworu 1%-go p-dwumetyloaminobenzaldehydu w stężonym kwasie siarkowym. W miejscu zetknięcia się obu płynów powstaje pierścień fioletowy. Reakcję tę warunkuje obecność tryptofanu w cząsteczce.

9. Odczyn dwuazowy[3]). Odczynnik: 2 gr. sproszkowanego kwasu sulfanilowego rozcieńcza się do 3 cm^3 wody i 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę tę wprowadza się stopniowo do mieszaniny 1 gr. azotynu sodowego

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 7, 198 (1886).

[2]) Rohde, Z. f. physiol. Ch. 44, 164 (1905)

[3]) Pauly, Z. f. physiol. Ch. 42, 516 (1904).

w 1—2 cm^3 wody, dobrze chłodząc. Kwas sulfanilowy w miarę postępu dwuazowania się ulega rozpuszczeniu, a wkrótce potem wydziela się krystaliczny osad dwuazosulfonowego kwasu, który się odsącza i przemywa małą ilością wody.

Próbę wykonywa się w ten sposób, że badany płyn zadaje się roztworem węglanu sodowego i miesza z świeżo przygotowanym roztworem alkalicznym dwuazobenzenosulfonowego kwasu. Po pewnym czasie powstaje ciemne, wiśniowo-czerwone zabarwienie. Reakcję powoduje układ histydynowy i tyrozynowy w ciałach białkowych.

b) Reakcje osadowe.

1. Wysalanie się zapomocą soli amonowych lub potasowcowych i niektórych innych (jak $MgSO_4$, $ZnSO_4$) jest zjawiskiem często u ciał białkowych spotykanem. Otrzymane osady rozpuszczają się zwykle w czystej wodzie. Alkaliczne roztwory strącają się trudniej niż obojętne, najłatwiej zaś kwaśne.

2. Strącanie zapomocą alkoholu, acetonu i chloroformu powoduje zazwyczaj denaturowanie ciał białkowych. Uzyskane osady najczęściej nie rozpuszczają się znów w wodzie, chyba że działanie było krótkotrwałe.

3. Koagulacja. Roztwory ciał białkowych, zawierające nieco soli, mętnieją przy ogrzewaniu do pewnej temperatury. Wydzielone białko jest zdenaturowane, w wodzie się już nie rozpuszcza.

Koagulacja zależy od odczynu roztworu i zawartości w roztworze soli. Odczyn powinien być słabo kwaśny; zanadto kwaśne roztwory, podobnie jak alkaliczne, nie ulegają koagulacji. Pragnąc uzyskać najlepsze warunki koagulacji, neutralizuje się dokładnie płyn węglanem sodowym, następnie zakwasza słabo rozcieńczonym kwasem octowym i wreszcie ogrzewa do wrzenia. Obecność soli w roztworze bardzo ułatwia powstawanie strątu, zwłaszcza w razie użycia zbyt wielkiej ilości kwasu do zakwaszania.

4. Strącenie zapomocą soli ciężkich metali. Większość soli ciężkich metali strąca białka z roztworów. Osady otrzymane rozpuszczają się często w nadmiarze użytej soli.

5. Strącanie zapomocą kwasów. Silne kwasy nie-

organiczne, jak solny, azotowy, siarkowy, metafosforowy, powodują strącanie ciał białkowych skutkiem tego, że przemieniają je w acidalbumin, który w nadmiarze kwasów jest nierozpuszczalny. Odczynniki t. zw. alkaloidowe dają z białkami osady w odpowiedniem środowisku. Kwasy fosforomolibdenowy i fosforowolframowy strącają w roztworach zakwaszonych HCl lub H_2SO_4. Kwas garbnikowy w obecności kw. octowego, tak samo kwas pikrynowy. Kwas metafosforowy strąca w roztworze początkowo obojętnym; osad uzyskany rozpuszcza się w kwasie solnym. Kwas sulfosalicylowy strąca w roztworze obojętnym. Roztwory jodu w jodku potasu w obecności kwasu solnego, podobnie jodek potasowo-rtęciowy, jodek potasowo-kadmowy, żelazocyjanek potasowy w obecności kwasu octowego również strącają ciała białkowe.

Albumozy, peptony i polipeptydy.

Oprócz ciał białkowych t. zw. rodzimych, spotyka się w moczu produkty ich metamorfozy wstecznej. Poprzednio omówiliśmy już ostateczne produkty ich rozkładu pod wpływem czynników hydrolitycznych, t. j. aminokwasy, tutaj uwzględnimy z punktu widzenia analitycznego bliższe, mianowicie albumozy, peptony i polipeptydy.

Albumozami nazywamy pochodne ciał białkowych, które nie mają już zdolności koagulowania się pod wpływem ogrzewania, ale które mogą strącać się przez sole, jak siarczan amonowy lub cynkowy. Ciała, które zatraciły już zdolność wysalania się, lecz dają odczyn biuretowy nazywany peptonami. Polipeptydy zaś są to kombinacje aminokwasów zbliżone do peptonów, które wszelako często nie dają reakcji biuretowej. Inne reakcje barwne ciał białkowych, jak M i l l o n a, A d a m k i e w i c z a, dwuazową i t. d. dają albumozy, peptony lub polipeptydy, zależnie od tego, czy zawierają układy cząsteczkowe warunkujące dodatni ich wynik.

Wykrycie ciał białkowych i bliższych pochodnych w moczach.

Normalny mocz zawiera z reguły ciała białkowe, aczkolwiek w niewielkiej ilości, około 55 mg (przeciętnie) w li-

trze [1]). Patologiczne mocze zawierają niekiedy znaczne ilości ciał białkowych, które z reguły zaliczyć wypada do albuminów lub globulinów. W rzadkich przypadkach zawartość ich dochodzi do 8%, najczęściej zaś do 1—0·5% lub poniżej. Ponieważ z punku widzenia lekarskiego interesują tylko ilości nienormalne ciał białkowych, należy przy badaniu moczu na białka wystrzegać się takich metod, które dzięki swej wrażliwości mogą stwierdzić obecność nawet normalnie w moczach spotykanych białek. Do takich należy n. p. metoda Spieglera [2]), która posługuje się następującym odczynnikiem: 8 gr. chlorku rtęciowego, 4 gr. kwasu winnego i 20 gr. gliceryny rozpuszcza się w 200 cm^3 wody. Próbę wykonywa się w ten sposób, że do odczynnika w próbówce daje się klarownego moczu, zakwaszonego kwasem octowym; najpóźniej po minucie powstanie w miejscu zetknięcia się obu płynów biały pierścień. Reakcja ta jest tak wrażliwa, że zapomocą niej można wykryć białko w rozcieńczeniu 1:225000. Jeszcze wrażliwszą ma być próba Jollesa [3]), który posługuje się odczynnikiem otrzymanym przez rozpuszczenie 10 gr. chlorku rtęciowego, 20 gr. kwasu bursztynowego i 10 gr. soli kuchennej w 500 cm^3 wody. Zapomocą tego odczynnika otrzymuje się wyraźny pierścień z roztworem białkowym 1:350000.

Ponieważ prawie każdy normalny mocz da dodatni wynik z temi odczynnikami, stosować ich do badań patologicznych nie można. Miarodajne będą wyniki tylko następujących prób:

a) Próba Hellera. Mocz przeznaczony do badania powinien być zupełnie klarowny i obojętny, albo tylko słabo kwaśny. Mocze mętne sączy się kilkakrotnie przez bibułę albo centryfuguje; stosowanie innych środków odmętniających, jak ziemia okrzemkowa albo łojek i t. p. jest niedopuszczalne, gdyż wchłaniają one ciała białkowe. Mocz nie powinien też dawać zmętnienia przy zakwaszeniu kwasem octowym [4]); gdyby

[1]) K. A. H Mörner, Skand. Archiv. f. Physiol. 6, 417 (1895).

[2]) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. 25, 375 (1892).

[3]) Z. f. physiol. Ch. 21, 306 (1895).

[4]) Zmętnienie owo powoduje się według Mörnera (Skand. Archiv f. Physiologie 6, 382 (1895) obecnością związków albuminu surowiczego z ciałami strącającemi białka, jak chondroitynosiarkowego kwasu, nukleinowego, taurocholowego.

mętnienie zachodziło, wówczas należy go rozcieńczyć tak dalece, aby ciężar właściwy wynosił 1·007—1·008, następnie zakwasić kwasem octowym i płyn pozostawić na pewien czas w spokoju. Często uzyskuje się w ten sposób osad na dnie naczynia, od którego odciąga się klarowny płyn pipetą. Gdyby dobrowolne osadzenie się osadu nie miało miejsca, wówczas trzeba uciec się do sączenia lub centryfugowania, a w najgorszym razie do klarowania ziemią okrzemkową.

Mocz tak przygotowany, albo też od początku do badania się nadający, wlewa się ostrożnie do kieliszka o rozwartym kącie, w którym umieszczono stężony kwas azotowy. W razie obecności białka wytworzy się w miejscu zetknięcia się obu płynów pierścień biały lub szary. Zapomocą próby Hellera wykryć można białko jeszcze w rozrzedzeniu 0·002%.

Niekiedy zauważyć się da pierścień charakterystyczny nawet wówczas, gdy mocz białka nie zawiera, a natomiast znaczniejsze ilości rozpuszczonego kwasu moczowego. Pierścień wówczas nie występuje bezpośrednio w miejscu zetknięcia się obu płynów, lecz nieco powyżej. Chcąc wykluczyć możliwe pomyłki postępuje się w przypadkach wątpliwych w ten sposób, że mocz przed wykonaniem próby Hellera rozcieńcza się 2 lub 3 krotną ilością wody. W tak rozcieńczonym moczu kwas moczowy się nie wydzieli, a białko tylko wówczas nie, gdy ilość jego jest znikomo mała.

Jeżeli mocz zawiera kwasy żywicowe, próba Hellera, dodatnio wypadając, nie będzie jeszcze dowodem obecności białka, gdyż kwasy żywicowe również ulegną wydzieleniu. Chcąc wątpliwości usunąć, miesza się płyn zapomocą pręcika szklannego i dodaje większą ilość eteru, który rozpuści żywicę a nie rozpuści białka, płyn zatem zachowa wygląd mętny w razie obecności białka. Eterowy zaś wyciąg da po odparowaniu kleistą masę kwasów żywicowych.

Wreszcie należy zwrócić uwagę na to, że niektóre mocze normalne dają przy próbie Hellera barwny pierścień, dostatecznie łatwo się jednak odróżniający od pierścienia białkowego.

Zapomocą próby Hellera wykrywa się nietylko białka rodzime, ale także albumozy.

b) Próba koagulacyjna. Próbę moczu, przygotowaną

jak poprzednio opisano, zobojętnia się węglanem sodowym, następnie zakwasza kwasem octowym, kontrolując odczyny wrażliwym papierkiem lakmusowym. Następnie ogrzewa się płyn do wrzenia. Jeżeli powstanie przytem zmętnienie lub większy osad, obecne być może białko, a często wydzielają się przytem fosforany. Pragnąc rozstrzygnąć, czy osad pochodzi od białka, czy fosforanów, albo jednego i drugich, postępuje się w ten sposób, że do mętnego płynu dodaje się kroplami 1%-go kwasu octowego i za każdym razem przez krótki czas gotuje. Jeżeli przytem osad maleje lub całkiem znika, białko nie było obecne, jeżeli natomiast osad pozostanie widocznym, przyjąć można, że mocz białko zawierał. Wniosek ten zresztą można potwierdzić, wykonywując próbę biuretową lub Millona z osadem odsączonym i dobrze wodą przemytym.

Przy wykonywaniu tej próby należy wystrzegać się skrupulatnie stosowania zbyt wielkich ilości kwasu octowego. Mocze uprzednio rozcieńczone wodą, zadaje się dla ułatwienia wydzielenia ściętego białka kilkoma kub. centym. nasyconego roztworu soli kuchennej.

Próba koagulacyjna wykazać może tylko obecność ciał białkowych, nie zaś albumoz.

c) Próba z kwasem żelazocyjanowodorowym. Mocz klarowny zadaje się taką ilością kwasu octowego, aby roztwór zawierał 2% $CH_3.COOH$, a następnie kroplami żelazocyjankiem potasowym (roztwór 1: 20). W razie obecności białka lub albumoz płyn ulegnie zmętnieniu. Męt spowodowany albumozami zniknie przy ogrzaniu.

Ilościowe oznaczenie białka w moczu.

a) Metoda wagowa. Ilość moczu odpowiadającą 0·2—0·3 gr. białka odmierza się do szklanki, dodaje $^1/_5$—$^1/_{10}$ objętości nasyconego roztworu chlorku sodowego, a następnie zakwasza rozcieńczonym kwasem octowym. Całość umieszcza się następnie we wrzącej wodzie na pół godziny. Wytworzony strąt zbiera się na sączku suszonym w temp. 110°, przemywa wodą tak długo, jak przesącz daje odczyn chlorowy, następnie alkoholem i eterem i suszy do stałej wagi w 110°. Ponieważ ścięte białko zawiera często składniki mineralne, oznacza się

je przez spopielenie osadu wysuszonego w tyglu platynowym. Przed obliczeniem zawartości białka w moczu odciąga się od wagi osadu wagę popiołu.

b) Metoda Kjeldahla. Zamiast ważyć ścięte białko, można je spalać wraz z sączkiem w kolbce Kjeldahla i jak zwykle oznaczać azot. Z ilości uzyskanego azotu otrzymuje się wyraz dla białka, mnożąc przez spółczynnik 6·3.

c) Metoda Esbacha. Metoda polega na mierzeniu objętości osadu wydzielonego białka w przyrządach ze skalą empiryczną. Wydzielanie białka uskutecznia się roztworem kwasu cytrynowego i pikrynowego, który przyrządza się w sposób następujący: 10 gr. kwasu pikrynowego i 20 gr. kwasu cytrynowego rozpuszcza się w 1 l. wody.

Mocz, słabo kwasem octowym zakwaszony, wlewa się do albuminometru, zaopatrzonego w skalę empiryczną, do znaku U, a następnie dolewa odczynnika do znaku R. Albuminometr zatyka się następnie gumowym korkiem, miesza płyn i pozostawia na dłuższy czas w spokoju. Po 24 godzinach odczytuje się stan osadu w albuminometrze; podziałki przyrządu podają zawartość białka w litrze moczu.

Metoda jest niedokładna i coraz więcej wychodzi z użycia.

d) Metoda Stolnikowa polega na doświadczeniu, że przy próbie Hellera na białko pierścień charakterystyczny pojawia się tem prędzej, im więcej białka płyn zawiera. W płynach, zawierających w 100 cm^3 0·0033 gr. białka pierścień słabo zarysowany, lecz dostatecznie wyraźny, zjawia się w 2—3 minutach po dodaniu kwasu azotowego. Badany mocz rozcieńcza się w takim stopniu, aby reakcja Hellera pojawiała się w powyżej oznaczonym czasie; uwzględniając następnie spowodowane rozcieńczenie, oblicza się zawartość białka w moczu pierwotnym. Szczegóły wykonania są następujące: szereg epruwetek zastawia się przed arkuszem czarnego papieru i umieszcza w każdej zapomocą pipetki, nie dotykając ścianek epruwetek, taką ilość stężonego kwasu azotowego, aby warstwa płynu miała wysokość około 1 cm. Następnie dodaje się do epruwetek mniej więcej taką samą objętość moczu nierozcieńczonego i moczu stopniowo coraz więcej rozcieńczanego (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5), bacząc na to, aby kwas azotowy nie uległ zmieszaniu z moczami. Teraz obserwuje się z zegarkiem w ręku

wszystkie epruwetki, a rozcieńczenie wskazane przez tę z nich, w której pierścień okazał się w ciągu 2—3 minut, bierze się za podstawę obrachunku zawartości białka w moczu. Jeżeli pierścień wystąpi przy powyżej wskazanych rozcieńczeniach natychmiast, wówczas należy zastosować jeszcze większe rozcieńczenie.

Oznaczenie albuminu, globulinu i albumoz obok siebie.

Zapomocą metody koagulacyjnej oznacza się ilościowo tylko ogólną ilość albuminu i globulinu. Albumozy przytem nie są uwzględnione, gdyż pozostają w roztworze. Jeżeli chodzi o znajomość stosunku wzajemnego ilościowego tych trzech ciał, badanie ilościowe jest oczywiście więcej skomplikowane.

a) Oznaczenie globulinu obok albuminu[1]). Odmierzoną porcję moczu alkalizuje się słabo amonjakiem i odsącza od wydzielonych fosforanów. Osad przemywa się raz wodą i miesza przesącz z równą objętością roztworu nasyconego w temp. zwyczajnej siarczanu amonowego. Mieszaninę pozostawia się na godzinę w spokoju i odsącza wydzielony globulin na ważonym sączku, przemywa pół nasyconym roztworem siarczanu amonowego tak długo, jak przesącz daje jeszcze odczyn chlorowcowy, i suszy w 110°. Na skutek wyższej temperatury globulin denaturuje się i staje nierozpuszczalny. Przemywa się teraz tak długo, jak próbka przesączu daje odczyn na kwas siarczany, a potem suszy sączek wraz z globulinem do stałej wagi w temp. 110°.

Albumin, znajdujący się w przesączu, można strącić po zakwaszeniu kwasem octowym przez ogrzanie płynu do wrzenia, jak opisano wyżej. Ilość albuminu można też oznaczyć pośrednio, określając ogólną ilość albuminu i globulinu w oddzielnej porcji moczu. Albumin wówczas równa się: ogólnej ilości ciał białkowych mniej ilość globulinu, oznaczonego jak wyżej.

b) Oznaczenie euglobulinu obok pseudoglobulinu[2]). W moczu znajdują się dwa globuliny, różniące się

---

[1]) Pohl, Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 20, 434 (1886).
[2]) Zak i Necker, Deutsches Archiv f. klin. Medizin 88, 193 (1881).

nieco rozpuszczalnością. Euglobulinem nazywa się trudniej rozpuszczalną odmianę, która wysala się już wówczas, gdy płyn jest w odniesieniu do siarczanu amonowego nasycony do $^1/_3$. Pseudoglobulin rozpuszcza się łatwiej i strąca się, gdy nasycenie siarczanu amonowego wynosi 50%.

Oznaczenie tych dwu globulinów obok siebie uskutecznia się w sposób następujący: odmierzoną porcję moczu alkalizuje się słabo amonjakiem, odsącza od fosforanów, osad przemywa jednokrotnie wodą, a przesącz zadaje połową jego objętości nasyconego siarczanu amonowego. Strąca się przytem euglobulin, który się po paru godzinach odsącza na sączku suszonym i ważonym, przemywa siarczanem amonowym nasyconym do $^1/_3$, następnie suszy w 110° w celu zdenaturowania euglobulinu, przemywa dokładnie wodą, suszy w 110° i waży ponownie. W przesączu od euglobulinu oznacza się pseudoglobulin; po stwierdzeniu objętości tego płynu dodaje się $^1/_3$ jego objętości nasyconego roztworu siarczanu amonowego i oznacza jak wyżej wagowo wydzielony osad.

c) Albumozy zdarzają się dość często w moczach patologicznych po części jednocześnie z ciałami białkowemi rodzimemi. Według Sahli'ego[1]) kliniczne znaczenie można przypisywać albumozom tylko wówczas, gdy im nie towarzyszą w moczu ciała białkowe, albowiem tylko wówczas można do pewnego stopnia wykluczyć pojawienie się ich jako następstwo rozkładu ciał białkowych pod wpływem różnych czynników (pepsyny n. p.) w samym moczu.

Do wykrywania albumoz w moczu nadaje się następująca metoda Banga[2]). Do moczu dodaje się na każde 10 cm³ moczu 8 gr. siarczanu amonowego, ogrzewa do wrzenia i centryfuguje. Osad uzyskany może zawierać ścięte białko, albumozę i urobilinę; płyn się odlewa, dodaje natomiast alkoholu, miesza i znów centryfuguje. Powtarzając tę manipulację kilka razy, usuwa się urobilinę. Osad pozostały rozrabia się wodą, ogrzewa do wrzenia i sączy, na skutek czego usuwa się ścięte białko. Przesącz może zawierać albumozę; kłóci się go z małą ilością chloroformu w celu usunięcia resztek urobiliny, odlewa chloro-

---

[1]) Klinische Untersuchungsmethoden 5 wyd. 1909, str. 639.

[2]) Deutsche med. Wochenschrift 24, 17 (1899)

form, a pozostały wodny płyn bada na obecność albumozy zapomocą reakcji biuretowej. Podobną metodę podali Morawitz i Dietschy[1]). Ilościowe oznaczenie albumoz przedstawia trudności. Orjentacyjne wartości otrzymuje się się, spalając wyosobnioną albumozę metodą Kjeldahla.

d) Ciało białkowe Bence-Jonesa. Ciało to dawniej uważano za albumozę, dopiero badania Magnus-Levy'ego [2]) wykazały, że jest prawdziwem ciałem białkowem.

Mocze, zawierające ciało białkowe Bence-Jonesa, mętnieją przy ogrzaniu do temp. 40—60° [3]), przy dalszem ogrzewaniu znów się wyjaśniają. Gdy temp. gorącego płynu opadnie znów do 50—60°, mętnienie ponownie się uwidacznia i ginie przy ostudzeniu się płynu. Wyosobnienie tego białka uskutecznia się w sposób następujący: dostatecznie dużą ilość moczu zadaje się podwójną objętością nasyconego siarczanu amonowego, wytworzony osad odsącza się, wymywa nasyconym roztworem siarczanu amonowego. Manipulacji tej poddaje się uzyskany osad jeszcze kilka razy.

Inna metoda posługuje się do strącenia alkoholem. Na 1 objętość moczu używa się 2 objętości alkoholu i centryfuguje. Krótkotrwałe zetknięcie się tego ciała białkowego z alkoholem nie powoduje denaturacji. Otrzymany osad, przesiąknięty alkoholem, umieszcza się w dializatorze, przyczem ulega rozpuszczeniu. Uzyskany roztwór strąca się alkoholem ponownie i powtarza całą manipulację powyższą kilkakrotnie.

Wszystkie zwykłe reakcje ciał białkowych wypadają z białkiem B. Jonesa dodatnio.

F) Kwasy nukleinowe moczu.

Jak już wspomniano, zdarzają się mocze, które mętnieją przy zakwaszeniu kwasem octowym. Zmętnienia te powoduje obecność w moczach związków ciał białkowych z kwasami nukleinowemi, które są nierozpuszczalne w kwaśnych płynach, rozpuszczalne natomiast w obojętnych lub alkalicznych. W ra-

---

[1]) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 54, 88 (1905).

[2]) Z. f. physiol. Ch. 30, 200 (1900).

[3]) Temp. wydzielania się białka B. J. zależy w wysokim stopniu od ilości soli obecnych w płynie.

zie obecności kwasów nukleinowych zmętnieniu takiemu ulegną nawet mocze, zawierające tylko normalną, aczkolwiek bardzo nikłą ilość ciał białkowych. Jeżeli białka nie wystarczy, aby związać obecne kwasy nukleinowe, można do moczu dodać roztworu białka i spowodować w ten sposób zupełne ich strącenie. W osadzie w ten sposób uzyskanym można oznaczyć organicznie związany fosfor i zasady purynowe i w ten sposób otrzymać pewny dowód obecności kwasów nukleinowych.

Wydzielenie się związku białkowego z kwasami nukleinowemi przyspiesza obecność chloroformu. Otrzymany osad rozpuszcza się w małej ilości amonjaku i strąca kwasem octowym, ewentualnie z dodatkiem chloroformu. Dalsze oczyszczanie uskutecznia się w ten sposób, że rozpuszcza się osad w amonjaku, dodaje 2—3 objętości alkoholu i zakwasza kwasem octowym; odsączony osad przemywa się alkoholem i eterem, suszy i bada go na zawartość organicznie związanego fosforu i zasad purynowych. W tym celu stapia się część osadu z saletrą i węglanem sodowym, a stop ługuje wodą. Roztwór wodny bada się na kwas fosforowy molibdenianem amonowym.

Badanie na kwas fosforowy musi być uzupełnione badaniem na zasady purynowe, gdyż tylko wówczas można mówić z pewnością o kwasach nukleinowych. Mörner poleca następującą metodę: osad uzyskany z $8^1/_2$ litrów moczu, wynoszący około 0·5 gr., ekstrahowano alkoholem i eterem i ogrzewano z $\frac{1}{10}$ *n* kwasem siarkowym; roztwór zobojętniono i strącono zasadowym octanem ołowiawym. Sączono, a nadmiar ołowiu usunięto przez działanie siarkowodoru. Przesącz od PbS skoncentrowano i strącono amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego, osad wydzielono zapomocą centryfugowania i przemyto. Osad rozpuszczono następnie w 2—3 kroplach wrzącego kwasu azotowego (cięż. wł. 1·1). Po ochłodzeniu wydzielił się krystaliczny osad związków purynowych i azotanu srebrowego.

G) Kwasy proteinowe:

Mocze normalne zawierają ciała o charakterze kwaśnym i jednocześnie białkowym. Pierwszego przedstawiciela tej grupy ciał (kwas oksyproteinowy) wyosobnił Bądzyński i Gott-

lieb[1]) z moczu; potem Bądzyński z uczniami swoimi wyosobnili jeszcze dwa inne, mianowicie aloksyproteinowy i antoksyproteinowy.

a) Kwas oksyproteinowy[2]).

Mocz zakwasza się słabo kwasem octowym i zgęszcza przez parowanie w próżni. Rzadki otrzymany syrop zakwasza się kwasem siarkowym, posługując się jako wskaźnikiem papierkiem kongowym. Następnie dodaje się 2—3 objętości alkoholu, przez co strąceniu ulegną siarczany potasowców, sączy się i przemywa 85%-wym alkoholem. Roztwór alkoholowy, zawierający kwasy proteinowe, rozcieńcza się 2—3-krotną ilością wody, dodaje wody barowej w małym nadmiarze w celu strącenia kwasu siarkowego i fosforowego, sączy i usuwa nadmiar $Ba(OH)_2$ działaniem bezwodnika węglowego. Przesącz od $BaCO_3$ odparowywa się w próżni do gęstego syropu; następnie dodaje się mieszaniny 2 objęt. alkoholu na 24 godzin. Mocznik ulegnie przytem rozpuszczeniu. Sączy się, a osad rozpuszcza w małej ilości ciepłej wody. Po odparowaniu tego roztworu otrzymuje się mieszaninę soli barowych kwasów oksyproteinowych, którą oczyszcza się jeszcze kilkakrotnem ługowaniem mieszaniną alkoholu i eteru.

Otrzymane sole barowe rozpuszcza się w wodzie i strąca octanem ołowiawym kwas aloksyproteinowy. Z przesączu od tego osadu usuwa się ołów przez dodanie węglanu sodowego, sączy od $PbCO_3$, przesącz zakwasza słabo kwasem octowym i zadaje tak długo roztworem 25%-wym octanu rtęciowego, jak można zauważyć powstawanie strątu. Osad ten, zawierający połączenie rtęciowe kwasu antoksyproteinowego, zbiera się na sączku i przemywa wodą. Przesącz zawiera kwas oksyproteinowy obok małej ilości kwasu antoksyproteinowego, który utrzymuje się w roztworze przez octan sodowy, wytwarzający się podczas powyżej opisanych reakcyj. Przy zadaniu przesączu węglanem sodowym wydziela się osad, zawierający tylko kwas oksyproteinowy, lecz wydajność tego ciała jest bardzo małą. Pragnąc otrzymać większe ilości, metodę modyfikuje się

[1]) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 35, 578 (1897).
[2]) L. c.

w sposób następujący[1]): płyn, uzyskany po strąceniu octanem ołowiawym i usunięciu ołowiu przez działanie węglanu sodowego, zobojętnia się kwasem octowym i zagęszcza przez parowanie; następnie zobojętnia się kwasem siarkowym (papierek kongowy) i zadaje 2—3 objętościami alkoholu 96%-go, na skutek czego strąci się sód w postaci siarczanu. Siarczan sodowy odsącza się, odpędza alkohol przez parowanie i usuwa kwas octowy ekstrakcją eterem. Płyn wodny uwalnia się od kwasu siarkowego przez działanie $Ba(OH)_2$, nadmiar $Ba(OH)_2$ przez działanie CO_2, a przesącz od $BaCO_3$ koncentruje i strąca alkoholem. Osad zawiera sole barowe kwasów oksy- i antoksyproteinowego. Rozpuszcza się go w wodzie, roztwór zakwasza kwasem octowym i zadaje octanem rtęciowym tak długo, jak powstaje osad, sączy, a przesącz zadaje naprzemian węglanem sodowym i octanem rtęciowym tak długo, jak powstający osad ma barwę białą. Z chwilą, gdy wydzielający się osad okaże barwę żółtą, przerywa się dodawanie odczynników. Osad uzyskany składa się głównie z soli rtęciowej kwasu oksyproteinowego. W celu usunięcia ostatnich śladów kwasu antoksyproteinowego, uwalnia się osad od rtęci, po zawieszeniu w wodzie, siarkowodorem i ponawia strącenie sodą i octanem rtęciowym tak długo, jak płyn daje reakcję z dwuazozwiązkami, z któremi łączy się tylko kwas antoksyproteinowy. Resztę płynu strąca się ostatecznie mieszaniną octanu rtęciowego i sody, z osadu uzyskuje wolny kwas przez działanie siarkowodoru, obecny ewentualnie kwas octowy usuwa przez ekstrakcję eterem i wreszcie wytwarza sól barową lub srebrową, jak opisano (por. niżej) dla kwasu antoksyproteinowego.

Wolnego kwasu oksyproteinowego dotychczas nie otrzymano w stanie czystym.

Sole potasowcowe kwasu oksyproteinowego są bardzo hygroskopijne, rozpuszczają się też dość łatwo w alkoholu. Również hygroskopijne są sole wapnia i baru, lecz ze stężonych roztworów wodnych strącają się przez alkohol. Sól srebrową otrzymuje się przez działanie azotanu srebrowego, rozpuszczonego w alkoholu, na sól sodową.

---

[1]) Bądzyński, Dąbrowski i Panek, Z. f. physiol. Ch. 46, 92 (1905).

Roztwory soli kwasu oksyproteinowego są optycznie bierne. Nie strącają się przez zasadowy octan ołowiawy ani przez kwas fosforowolframowy, dają natomiast osady z octanem lub azotanem rtęciowym. Reakcje biuretowa i ksantoproteinowa wypadają ujemnie. Odczynnik Millona daje zabarwienie cieliste. Z dwuazowanym paraminoacetofenonem sole kwasu oksyproteinowego nie reagują, reagują natomiast z kwasem dwuazobenzenosulfonowym (por. str. 441).

Ze składu soli srebrowej wnioskuje się, że kwas oksyproteinowy zawiera 39·62% C, 5·64% H, 18·08% N i 1·12% S.

β) Kwas aloksyproteinowy[1])

zawarty jest w osadzie, spowodowanym w moczu przez octan ołowiawy (por. wyżej). Osad ten rozkłada się w dwu oddzielnych zabiegach naprzód bardzo rozcieńczonym kwasem szczawiowym, a potem nadmiarem tego kwasu. Płyn, otrzymany przy stosowaniu nadmiaru kwasu szczawiowego, zawiera kwas aloksyproteinowy; zadaje się go nadmiarem wody wapiennej, usuwa nadmiar $Ca(OH)_2$ przez działanie bezwodnika węglowego, a przesącz koncentruje się w próżni i strąca wreszcie sól wapniową alkoholem. Dalsze oczyszczanie uskutecznia się przez ekstrakcję soli w aparacie Soxhleta alkoholem, rozpuszczenie w wodzie i ponowne strącenie alkoholem. Wolnego kwasu aloksyproteinowego dotychczas nie otrzymano, tak samo jak soli sodowej. Sól barową otrzymać można zapomocą podwójnej przemiany z soli wapniowej. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, lecz się nie rozpływa na powietrzu; wodny roztwór reaguje alkalicznie i strąca się przez alkohol. Sól srebrowa niełatwo się rozpuszcza w wodzie, jeszcze trudniej w alkoholu, łatwo w amonjaku i w kwasie azotowym.

Wodne roztwory kwasu strącają się przez zasadowy octan ołowiawy, octan i azotan rtęciowy; nie strąca się przez kwas fosforowolframowy, taninę, kwas żelazocyjanowodorowy (K_4FeCy_6 + kwas octowy). Nie daje reakcji biuretowej ani ksantoproteinowej lub Millona. Przy ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem solnym wydziela siarkowodór. Daje barwnik czerwony

---

[1]) Bądzyński i Panek, Ber. d. deutsch. chem Gesellsch 35, 2959 (1902).

z kwasem dwuazobenzenosulfonowym, przygotowanym jak opisano na str. 441.

Ze składu soli srebrowej wynika, że zawiera 41·33% C. 5·70% H, 13·55% N, 2·19% S.

γ) Kwas antoksyproteinowy [1])

otrzymuje się z osadu, spowodowanego w moczu zakwaszonym octanem rtęciowym w obecności octanu sodowego (por. wyżej). Osad zebrany na „nuczy" przemywa się tak długo wodą, jak próbka przesączu daje odczyn na chlor, następnie zawiesza w wodzie i rozkłada siarkowodorem; po odsączeniu HgS uwalnia się przesącz prądem powietrza od siarkowodoru, ponownie strąca octanem rtęciowym i znów rozkłada uzyskany związek rtęciowy siarkowodorem. Po uwolnieniu płynu od siarkowodoru dodaje się wodzianu barowego, nadmiar tego ostatniego usuwa przez działanie bezwodnika węglowego, sączy, a przesącz po skoncentrowaniu wlewa do alkoholu, na skutek czego sól barowa kwasu antoksyproteinowego ulega wydzieleniu. Sól tę czyszczono następnie, rozpuszczając w wodzie i strącając alkoholem kilkakrotnie. Z soli barowej otrzymać można sodową lub srebrową przez podwójną wymianę.

Sole potasowcowe kwasu antoksyprotoinowego są łatwo rozpuszczalne w wodzie; z alkoholem dają te roztwory emulsje, Sole wapniowe i barowe również rozpuszczają się w wodzie łatwo, trudno w abs. alkoholu. Sól srebrowa jest dość rozpuszczalna w wodzie.

Kwas antoksyproteinowy strąca się przez octan lub azotan rtęciowy, nie strąca się przez octan ołowiawy. Kwas fosforowolframowy strąca kleistą masę, rozpuszczalną w nadmiarze odczynnika, w rozcieńczonym kwasie siarkowym i w dużej ilości wody.

Przy ogrzewaniu z ługami kwas antoksyproteinowy odszczepia część siarki w nim się znajdującej. Płaszczyznę polaryzowanego światła skręca w prawo. Odczynów białkowych nie daje [2]).

[1]) Bądzyński, Dąbrowski i Panek, Z. f. physiol. Ch. 46, 84 (1905).

[2]) Oprócz kwasów oksyproteinowych mocz ma zawierać według Thielego (Z. f. physiol. Ch. 37, 954 (1903) jeszcze inny składnik, zwany

Na zasadzie analizy soli srebrowej wnosi się, że kwas antoksyproteinowy zawiera 43·21% C. 4·91% H, 24·40% N i 0·61% S.

H) Odczyn dwuazowy Ehrlicha.

Ehrlich zauważył, że mocze zabarwiają się pod wpływem dwuazo-benzenosulfonowego kwasu na czerwono, zwłaszcza intensywnie mocze chorych gorączkujących, jak przy durze i t. p.

Odczynnik Ehrlicha przygotowuje się z dwu płynów: pierwszy jest $^1/_2$%-wym roztworem azotynu sodowego, drugi roztworem 5 gr. kwasu sulfanilowego w 50 cm^3 kwasu solnego i 1000 cm^3 wody. Przed użyciem dodaje się do 50 cm^3 roztworu sulfanilowego kwasu 1 cm^3 azotynu sodowego. Próbę wykonywa się w ten sposób, że równe części moczu i odczynnika miesza się z sobą i alkalizuje silnie amonjakiem. Płyn zabarwia się stopniowo na czerwono, zwłaszcza też piana. Jakie ciała powodują tę reakcję, tego dotychczas z całą pewnością nie wyjaśniono. Być może, że składa się na nią kilka ciał, mianowicie histydyna, kwas antoksyproteinowy i inne [1]).

K) Oznaczenie t. zw. koloidalnego azotu w moczu.

Kwasy oksyproteinowe, wykryte przez Bądzyńskiego, zwróciły uwagę jeszcze z innego powodu. Stanowią one w związku z pochodnemi węglowodanowemi zawierającemi azot, składniki moczu nie ulegające dializie. Ilość azotu (KN) tych ciał w stosunku do ogólnej azotu moczu (ON) jest dość stała w moczach normalnych, wynosi mianowicie 3—4% ON. W przypadkach zaś anormalnych, zwłaszcza w chorobach raka, KN się powiększa i może wynosić 9·31% ON.

Oznaczenie owego koloidalnego azotu uskutecznia się według E. Salkowskiego[2]) w sposób następujący: świeży mocz ma posiadać odczyn kwaśny; w razie potrzeby zakwasza się

kwasem uroferynowym. Bądzyński (tamże, 46, 113 (1905)) przeczy temu; kwas Thielego jest produktem przemiany kwasów oksyproteinowych.

[1]) Weiss, Bioch. Z. 30, 333 (1911).

[2]) Berl. klin. Wochenschr. 1910, Nr. 38.

kilku kroplami rozcieńczonego kwasu octowego. Moczów rozcieńczonych bierze się 100 cm^3, więcej stężonych (ponad 1015) tylko 50 cm^3. Mocz odparowuje się na kąpieli wodnej do 10 cm^3 i dodaje po zupełnem wystygnięciu 100 cm^3 alkoholu absolutnego. Należy zwrócić baczną uwagę na to, aby przed dodaniem alkoholu płyn nie zestalił się w postaci masy krystalicznej, gdyż wówczas wydzielenie zupełne mocznika jest niemożliwe. Po godzinie sączy się przez sączek o średnicy 14 cm i przemywa absol. alkoholem tak długo, jak próbka przesączu zawiera jeszcze mocznik. Próbę na mocznik wykonywa się tak, iż 10 cm^3 popłóczyn odparowywa się do sucha, dodaje kilka kub. centym. wody, przelewa płyn do probówki, dodaje równą objętość podbrominu sodu i obserwuje, czy pod wpływem niego wydziela się azot w postaci drobnych pęcherzyków. Jeżeli próba wykaże jeszcze obecność mocznika, należy przemywać alkoholem dalej. Najczęściej 200 cm^3 nie wystarcza. Przy przemywaniu należy baczyć na to, aby osad był zawsze zwilżony alkoholem, gdyż z wyschniętego zupełne wypłókanie mocznika jest niemożliwe. Gdy mocznik został w całości usunięty, rozpuszcza się osad pozostały w parowniczce w wodzie, roztwór wlewa do sączka, przez który uprzednio filtrowano i przemywa dokładnie wodą. Roztwór ten spala się następnie metodą Kjeldahla; w razie potrzeby koncentruje się uprzednio płyn przez odparowanie. Co się tyczy ilości kwasu normalnego. który potrzebny będzie do związania wydzielonego amonjaku, to wystarczy użyć tyle, ile potrzeba było użyć do tego samego celu przy oznaczeniu ON w 10 cm^3 moczu.

Prostszą metodę do oznaczenia KN podali Salkowski i Kojo[1]). Polega ona na strąceniu ciał zawierających KN i oznaczeniu w osadzie azotu metodą Kjeldahla: mocz uwalnia się naprzód od fosforanów i siarczanów przez strącenie mieszaniną, składającą się z 2 objęt. wody barowej i 1 objęt. 10% $BaCl_2$. Przesącz, który powinien odpowiadać 100 cm^3 moczu, zobojętnia się dokładnie kwasem octowym i strąca zasadowym octanem ołowiawym, zbiera osad na sączku i dokładnie przemywa wodą. W osadzie oznacza się wreszcie KN metodą Kjeldahla.

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 1910, Nr. 50.

Należy zauważyć, że Wolf nie mógł stwierdzić zwiększonego KN w przypadkach raka.

O t. zw. mukoidzie moczu mówimy w rozdziale o osadzie moczowym.

L) Kwas chondroitynosiarkowy $C_{18}H_{27}NSO_{17}$.

Ciało to, występujące jako charakterystyczny skład substancji chrząstkowej, znajduje się też według Mörnera stale w moczu. Wyosobnienie kwasu chondroitynosiarkowego uskutecznia się w sposób podobny, jak kwasów nukleinowych. Osad uzyskany, zawierający obok białka kwasy nukleinowe i kwas chondroitynosiarkowy, rozpuszcza się w wodzie i małej ilości amonjaku i zadaje chlorkiem barowym. Jeżeli płyn ulegnie przytem zmętnieniu, to się sączy, przesącz zadaje taką ilością kwasu solnego, aby płyn zawierał 2·5—5% HCl i ogrzewa na kąpieli wodnej w ciągu kilku godzin. W warunkach tych kwas chondroitynosiarkowy odszczepia kwas siarkowy, który wykrywa się zapomocą zwykłej reakcji.

M) Barwniki moczu.

Mocz normalny jest zawsze mniej lub więcej intensywnie zabarwiony na żółto lub żółto-brunatno dzięki obecności barwnika, zwanego urochromem. Mocze patologiczne zawierać mają oprócz tego inne i to albo jako takie, albo też w postaci chromogenów, z których się dopiero wytwarzają właściwe barwniki pod wpływem mniej lub więcej energicznych zabiegów chemicznych.

a) Urochrom.

Liczne badania poświęcono temu barwnikowi, pomimo to natura jego chemiczna nie została jeszcze wyjaśnioną. Barwniki żółto-brunatne, wyosobnione z moczu różnemi metodami, wykazują też tyle różnic pod względem chemicznym i fizycznym, iż nasuwa się przypuszczenie, że metody zupełnie pewnej do wyosobnienia tego barwnika dotychczas nie posiadamy. Uro-

chrom zdaje się być ciałem niebardzo trwałem; do wyosobnienia jego nadają się przeto głównie metody, posługujące się łagodnie działającemi odczynnikami. Do takich należy metoda Garroda[1]) i metoda Bądzyńskiego, Dąbrowskiego i Panka[2]). Pierwsza polega na spostrzeżeniu, że przy nasyceniu moczu siarczanem amonowym urochrom pozostaje przeważnie w roztworze, strąceniu zaś ulega urobilina, hematoporfiryna i uroerytryna. Przesącz od tych ostatnich zadaje się absolutnym alkoholem, który rozpuszcza urochrom. Roztwór alkoholowy rozpuszcza się w wodzie, wysala siarczanem amonowym, oddziela alkoholowy płyn i suszy go stałym siarczanem amonowym; wreszcie odparowywa roztwór alkoholowy, zobojętniając go od czasu do czasu amonjakiem. Pozostałość oczyszcza się estrem octowym który rozpuszcza kwas indoksylosiarkowy i wreszcie rozpuszcza urochrom w abs. alkoholu.

Badania Bądzyńskiego i jego uczniów nad urochromem stoją w związku z badaniami tychże badaczów nad kwasami proteinowemi. Mocz (10 litrów) zadaj się naprzód octanem wapniowym (86 gr) i octanem barowym (53 gr.), a następnie amonjakiem (53 cm^3 21%-go NH_3), sączy, zobojętnia kwasem octowym i strąca octanem miedziowym. Osad zbiera się na sączku, dokładnie przemywa wodą, zawiesza w wodzie i rozkłada siarkowodorem, odsącza CuS, zadaje jeszcze wodzianem barowym, usuwa nadmiar $Ba(OH)_2$ bezwodnikiem węglowym i strąca wreszcie alkoholem.

Własności urochromu wyosobnionego temi metodami niezupełnie się zgadzają z sobą. Według Garroda urochrom jest ciałem brunatnem, bezkształtnem, hygroskopowem; zawiera azot, lecz jest wolny od żelaza. Ma własności kwasu. Roztwór wodny strąca się przez sole ołowiawe i rtęciowe. Alkoholowy roztwór jest dość trwały, wodny ulega zbrunatnieniu. Ogrzewanie wodnego roztworu z kwasami mineralnemi powoduje powstawanie czarnego osadu. Wodór *in statu nascendi* (Zn + HCl) odbarwia go, H_2O_2 nie odtwarza barwnika. Aldehyd octowy, dłuższy czas wystawiony na działanie światła, dodany do alkoholowego roz-

[1]) Proc. Roy. Soc. 55, 394. Journ. of Physiol. 21, 190 (1897); 29, 335 (1903).

[2]) Z. f. physiol. Ch. 46, 110 (1905); 54, 199, 390 (1908); por. także Dąbrowski, Z. f. physiol. Ch. 53, 188 (1908).

tworu urochromu, przemienia go w barwnik podobny do urobiliny.

Według Bądzyńskiego, Dąbrowskiego i Panka urochrom jest kwasem, ciałem niekrystalicznem, ciemno-żółtem, trudno rozpuszczalnem w absolutnym alkoholu. Roztwory alkoholowe są dość trwałe, eter strąca z nich barwnik. Wodne roztwory strącają się przez octan rtęciowy; przez chlorek rtęciowy strąca się tylko roztwór alkoholowy. Urochrom strąca się też przez sole srebrowe, octan zasadowy ołowiawy, przez $FeCl_3$, kwas fosforowolframowy i fosforomolibdenowy. Urochrom jest wolny od żelaza, lecz zawiera 5% siarki, na działanie amonjaku jest wytrzymały, pod wpływem ługu odszczepia siarkę w postaci Na_2S. Pod wpływem wrzących kwasów urochrom przemienia się w barwnik czarny, t. zw. uromelaninę. Z NaOH i nitroprusydkiem sodowym daje zabarwienie czerwone, szybko ustępujące miejsca czerwono-brunatnemu. Ogrzany z pyłkiem cynkowym daje według Dąbrowskiego[1]) pyrrol, pod wpływem zaś HI i PH_4J nie daje hemopyrrolu. Reakcji z aldehydem octowym, opisanej przez Garroda, nie daje. Według Dąbrowskiego urochrom zawiera 11% azotu.

Ilość urochromu, wydzielana w ciągu 24 godzin przez zdrowego człowieka, wynosi według Dąbrowskiego 0·39—0·74 gr.; w przypadku duru brzusznego produkcja wynosiła 0·78—1·06 gr. Pożywienie intensywne mięsne ma w następstwie spotęgowaną produkcję urochromu (1·19 gr.).

Pochodzenie urochromu nie jest jeszcze wyjaśnione. Najprawdopodobniejszy pogląd jest Dąbrowskiego, według którego urochrom pochodzi od proteinochromu Nenckiego, a więc zawiera indolowy lub pyrrolowy układ ciał białkowych.

b) Uroerytryna

jest barwnikiem, który podobnie jak urobilina, hematoporfiryna i inne, często ulega wydzieleniu w osadzie moczowym. Znajduje się w moczach, zwłaszcza stężonych, bogatych w kwas moczowy chorych gorączkujących.

---

[1]) L. c.

Według Zoji[1]) i Riva[2]) otrzymuje się uroerytrynę najlepiej z różowych osadów moczowych w ten sposób, że naprzód przemywa się osad wodą lodową (przyczem osad znacznie pęcznieje), a następnie absolutnym alkoholem i eterem. Następnie rozpuszcza się osad w gorącej wodzie i wykłóca alkoholem amylowym, który rozpuszcza uroerytrynę z barwą wiśniowo-czerwoną. Według Garroda[3]) otrzymuje się czystszy preparat, rozpuszczając osad moczowy w ciepłej wodzie i nasycając płyn chlorkiem amonowym. Osad, spowodowany chlorkiem amonowym, przemywa się stężonym chlorkiem amonowym. Proceder ten powtarza się kilka razy. Z ostatecznie otrzymanego osadu wyciąga się barwnik ciepłym alkoholem (w nieobecności światła), roztwór rozcieńcza kilkakrotną objętością wody i w celu usunięcia hematoporfiryny wykłóca kilkakrotnie chloroformem. Następnie zakwasza się kilkoma kroplami kw. octowego, na skutek czego chloroform wyciąga uroerytrynę. Roztwór ten przemywa się wodą i odparowuje w nieobecności światła. Uroerytryna przedstawia proszek czerwony, którego roztwory odznaczają się dość charakterystycznem widmem absorbcyjnem. Oprócz silnej absorbcji fioletu zauważono dwie smugi przy $\lambda = 535$ $\mu\mu$ i $\lambda = 495$ $\mu\mu$.

Uroerytryna jest bardzo wrażliwa na światło. Po krótkiem naświetleniu roztwory jej całkiem się odbarwiają. Zresztą roztwory alkoholowe i chloroformowe także w ciemności ulegają rozkładowi.

Pod wpływem alkaljów roztwory uroerytryny zabarwiają się na zielono. Kwas siarkowy stężony rozpuszcza uroerytrynę z barwą karminowo-czerwoną.

Pochodzenie uroerytryny nie jest jeszcze wyjaśnione; niektórzy badacze kojarzą ją ze skatolem, inni z bilirubiną.

c) Urorozeina

należy do grupy barwników t. zw. chromogenowych moczu. W stanie gotowym niema jej w moczu, a tylko sprzężona z jakąś inną komponentą. Nie jest rzeczą wykluczoną, że mocz

[1]) Centralbl. f. med. Wissensch. 1892, 705.
[2]) Gaz. med. di Torino 43, 1, 223 (1892).
[3]) Journ. of Physiol. 17, 439 (1895).

zawiera tylko materjał, z którego powstaje barwnik pod wpływem odczynników. Według Nenckiego[1]), który barwnik ten po raz pierwszy zauważył, mocz normalny jest wolny od urorozeiny. Tego samego zdania jest Herter[2]), natomiast Rosin[3]) uważa go za stały składnik moczu, którego ilość wzmaga się w chorobach gorączkowych.

Chromogen urorozeiny otrzymuje się według przepisu Rosina w sposób następujący: mocz bydlęcy nasyca się krystalicznym octanem ołowiawym, a przesącz strąca amonjakiem. Oba osady zbiera się na sączkach, suszy i wyciąga tak długo alkoholem w temperaturze 70°, jak próbka wyciągu zabarwia się pod wpływem kwasu solnego i małej ilości wody chlorowej na czerwono. Alkoholowe wyciągi uwalnia się od ołowiu siarkowodorem, koncentruje przesącz od PbS na kąpieli wodnej, a pozostałość strąca cząstkowo eterem. W ostatnich frakcjach znajduje się chromogen, który rozpuszcza się w małej ilości alkoholu i strąca 8—10 krotną ilością eteru, na skutek czego chromogen wydziela się w postaci krystalicznej.

Garrod i Hopkins[4]) wyosobniają chromogen urorozeiny w ten sposób, że mocz zadają tylko taką ilością siarczanu amonowego, aby płyn zmętniał. Osad wytworzony ekstrahuje się alkoholem. Według Hertera chromogen urorozeiny jest identyczny z kwasem indolooctowym. Twierdzenie to opiera się na następujących spostrzeżeniach: roztwór chromogenu zadany azotynem sodowym i kwasem solnym daje różowo-czerwone zabarwienie, utworzony barwnik rozpuszcza się w alkoholu amylowym; roztwór ten powoduje w widmie poza linją *D* smugę absorbcyjną. Z p-dwumetyloaminobenzoesowym aldehydem i kwasem solnym powstaje zabarwienie czerwone. Kwas solny i bardzo rozcieńczony chlorek żelazowy dają przy ogrzewaniu zabarwienie wiśniowo-czerwone. W temp. 200° otrzymuje się skatol.

Pod wpływem środków utleniających chromogen przemienia się w urorozeinę, która jest jednak na nadmiar tych ciał

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 28, 333 (1882).
[2]) Journ. of biolog. Ch. 4, 107, 239, 253 (1908).
[3]) Virchows Archiv 123, 555 (1891).
[4]) Journ. of Physiol. 20, 134 (1896).

bardzo wrażliwa. Najlepiej uskutecznia się utlenienie powietrzem w obecności kwasu solnego lub siarkowego (por. niżej).

Urorozeina, wytworzona z chromogenu przez utlenienie, rozpuszcza się w wodzie, alkoholu etylowym i amylowym, nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie. Roztwór alkoholowy powoduje smugę, której maximum natężenia znajduje się przy $\lambda = 557\ \mu\mu$. Czerwone roztwory te odbarwiają się natychmiast pod wpływem amonjaku, ługów i węglanów potasowców. Na działanie światła roztwory alkoholowe są mało wytrzymałe.

Wykrycie urorozeiny w moczu uskutecznia się w ten sposób, że 100 cm^3 moczu zadaje 10 cm^3 kwasu solnego 10%-go i ogrzewa do 70°/₀. Płyn zabarwia się na czerwono; alkoholem amylowym wyciąga się barwnik i bada widmo absorbcyjne.

d) Indykan

jest, jak już wykazano, związkiem indoksylu i kwasu siarkowego. Pod wpływem hydrolitycznych środków daje indoksyl, który utleniając się daje indygotynę i indyrubinę. Szczegóły podano na str. 427.

e) Barwniki skatolowe,

jak czerwień skatolowa, nie zostały dotychczas należycie opracowane. Stwierdzono, że mocze zwierząt karmionych skatolem dają po zakwaszeniu i ostrożnem utlenieniu barwniki czerwone, rozpuszczalne w alkoholu amylowym. Widmo czerwieni skatolowej zawiera smugę w położeniu $\lambda = 577$—$550\ \mu\mu$ i drugą około $\lambda = 624\ \mu\mu$. Porcher i Hervieux[1]) uważają ten barwnik za identyczny z urorozeiną, przeczą temu Grosser[2]) i Rössler[3]). Na uwagę zasługują systematyczne studja Benedicenti'ego[4]) nad zachowaniem się alkilowanych indolów w ustroju zwierzęcym, które sporne jeszcze kwestje wyjaśnią.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 45, 486 (1915).
[2]) Tamże, 44, 486 (1905).
[3]) Centralbl. für inn. Med. 22, 847 (1901).
[4]) Z. f. physiol. Ch. 53, (1907).

f) Urobilina.

Barwnik ten, wykryty przez Jaffégo, występuje w moczach normalnych w postaci chromogenu, w patologicznych w stanie gotowym.

Urobiliny nie otrzymano dotychczas w stanie krystalicznym. Barwę posiada, zależnie od sposobu otrzymania, brunatną, czerwoną lub czerwono-brunatną. W czystej wodzie się nie rozpuszcza, łatwo w alkaljach i amonjaku. Z pośród organicznych rozpuszczalników alkohol etylowy, amylowy i chloroform rozpuszczają łatwo, eter i ester etylowy kwasu octowego trudniej.

Według Garroda i Hopkinsa[1]) otrzymuje się urobilinę w sposób następujący: mocz nasyca się chlorkiem amonowym, sączy od wytworzonego osadu, przesącz zakwasza kwasem siarkowym i ekstrahuje mieszaniną, złożoną z 1 objętości chloroformu i 2 objętości eteru. Roztwór eterowo-chloroformowy kłóci się z wodą, przyczem urobilina przechodzi do roztworu wodnego. Wodny roztwór uwalnia się od eteru przez przepuszczenie prądu powietrza, następnie nasyca siarczanem amonowym, słabo zakwasza i ponownie wyciąga mieszaniną eterowo-chloroformową. Z tego roztworu wyciąga się urobilinę małą ilością rozcieńczonego amonjaku, strąca przez zakwaszenie tego roztworu i ekstrahuje chloroformem. Po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się w alkoholu i ponownie po sączeniu odparowuje.

Urobilina strąca się z wodnego roztworu przez octan ołowiawy (obojętny lub zasadowy), przez sole cynkowe, przez $Ba(OH)_2$. Sól miedziowa rozpuszcza się w chloroformie z barwą czerwoną (Bogomołow)[2]). Rozcieńczone roztwory alkoholowe i chloroformowe mają barwę żółtą, czerwoną lub brunatno-żółtą, zależnie od koncetracji i posiadają słabą fluorescencję, która się potęguje pod wpływem chlorku cynkowego.

Obojętne roztwory alkoholowe a także kwaśne, podobnie jak roztwory chloroformowe i w estrze octowym, powodują w widmie szeroką smugę pomiędzy *b* i *F*, ograniczoną ostrzej

---

[1]) Journ. of Physiol. **20**, 125 (1896).

[2]) Malys, Jahresber. d. Tierchemie **22**, 536.

po stronie mniej załamanej. Dodatek amonjakalnego roztworu chlorku cynkowego powoduje przesunięcie smugi ku czerwieni.

Skład urobiliny nie jest jeszcze zupełnie ustalony. Hopkins i Garrod znaleźli 63·24—63·69% C, 7·60—7·73% H, 4·02—4·22% N.

Pytanie, czy istnieją różne odmiany urobiliny (normalnej i patologicznej), nie jest jeszcze rozstrzygnięte [1]).

Co się tyczy urobiligenu, to wiadomości nasze o nim są jeszcze bardzo skąpe. Można go według Sailleta wyekstrahować z zakwaszonego moczu estrem octowym albo chloroformem. Siarczan amonowy strąca go podobnie jak urobilinę. Pod wpływem światła i środków utleniających, jak kwas azotowy lub roztwór jodu w alkoholu, przemienia się w urobilinę. Urobilinogen jest bezbarwny, z dwumetyloaminobenzoesowym aldehydem daje w obecności kwasu solnego barwnik czerwony, którego widmo absorbcyjne składa się z dwu smug: szerokiej przy $\lambda = 615—570\ \mu\mu$ i wąskiej λ 555—540 $\mu\mu$ [2]).

Przemiana urobiligenu w urobilinę jest bardzo łatwa. Charnas [3]) poleca nawet otrzymywać ten barwnik z chromogenu. W tym celu ekstrahuje się mocz eterem, eterowy wyciąg przemywa wodą i strąca ewent. obecne obce barwniki przez dodanie eteru naftowego. Otrzymany w ten sposób bezbarwny roztwór odparowuje się w obecności światła do sucha, pozostałość pozostawia na parę godzin na kąpieli wodnej o temp. 38°, na skutek czego przemiana urobilinogenu w urobilinę dobiega do końca. Barwnik rozpuszcza się następnie w wodzie, strąca siarczanem amonowym, osad rozpuszcza w wodzie, ponownie wysala, wysusza na powietrzu i ekstrahuje alkoholem. Gdyby mocz zawierał już urobilinę, wówczas przemienia się ją w urobilinogen, poddając mocz, zadany węglanem amonowym, fermentacji amonjakalnej w termostacie w ciągu 24 godzin. Mocz zakwasza się następnie kwasem winnym, ekstrahuje eterem i postępuje dalej tak, jak wyżej opisano.

Urobilina występuje w zwiększonej ilości w moczach chorych gorączkujących, we wszelkich chorobach, którym towa-

[1]) Mac Munn, Malys Jahresber. d. Tierchemie **11**, 211 (1881); **15**, 324 (1882); Saillet, Revue de méd. **17**, 114 (1897).

[2]) Bauer, Centralbl. f. inn. Medizin **26**, 833 (1905).

[3]) Biochem. Z. **20**, 401 (1909).

rzyszy występowanie ciałek czerwonych krwi z naczyń krwionośnych, w przypadkach krwotoków mózgowych, w chorobach wątroby, w zapaleniu płuc, pod wpływem trucizn jak antypiryny, antyfebryny i pirydyny.

Co się tyczy pochodzenia urobiliny, to nie może ulegać wątpliwości, że stoi ona w bliskim stosunku do barwnika krwi lub barwników żółciowych.

Wykrycie urobiliny w moczu uskutecznia się według Nenckiego i Sieberowej[1]) i Nenckiego i Rotschy'ego[2]) w sposób następujący: 10—20 cm^3 moczu zakwasza się kilku kroplami kwasu solnego i kłóci 6—10 cm^3 alkoholu amylowego. Roztwór amyloalkoholowy bada się następnie spektroskopowo; jeżeli wykaże obecność smugi koło linji *F* i jeżeli smuga ta pod wpływem kilku kropli amonjakalnego $10^0/_0$-go roztworu $ZnCl_2$ przesunie się więcej w kierunku czerwieni (do *b*) i roztwór wykaże przytem fluorescencję zieloną, wówczas obecność urobiliny jest udowodnioną.

Ilościowe oznaczenie urobiliny. Normalne mocze zawierają 0·08—0·14 gr. (produkcja w ciągu doby). Mocze patologiczne zawierają, jak wyżej już wspomniano, więcej, oznaczenie zatem ilości urobiliny w moczu może mieć znaczenie kliniczne. Urobilinę można oznaczyć wagowo, kolorymetrycznie i spektrofotometrycznie. Najpewniejsza jest metoda ostatnia, pomimo, że nie mamy pewności, czy barwnik ten otrzymano już w bezwzględnej czystości i czy spółczynnik absorbcji podany w literaturze zasługuje skutkiem tego na wiarę. Według Tsuchija[3]) $A = 0{\cdot}0318 . 10^{-3}$ dla $\lambda = 560$ $\mu\mu$ w roztworze eterowym kwaśnym. Charnas[4]) poleca oznaczenie urobiliny na zasadzie spółczynnika absorbcji światła, oznaczonego dla barwnika z urobilinogenu i p-dwumetyloaminobenzoesowego aldehydu; dla światła $\lambda = 550—570$ $\mu\mu$ $A = 0{\cdot}017 . 10^{-3}$. Wyosobnienie zaś tego barwnika z moczu Charnas uskutecznia w sposób następujący: 500—1000 cm^3 moczu zadaje się węglanem amonowym do odczynu alkalicznego i umieszcza na 1—2 dni w termostacie o 38°. Następnie zakwasza się ostrożnie płyn

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 336 (1882).

[2]) Monatshefte f. Ch. **10**, 573 (1889).

[3]) Z. f. experim. Pathol. u. Ther. **7**, 352 (1909).

[4]) Biochem. Z. **20**, 401 (1909).

kwasem winnym, ewent. wydzielony osad odsącza, a przesącz ekstrahuje $1^1/_2$—2 objęt. eteru. Eterowy ekstrakt przemywa się, o ile możności w świetle sztucznem, przegotowaną wodą. Jeżeli roztwór eterowy okaże się bardzo silnie zabarwiony, wówczas dodaje się równą objętość eteru naftowego, a wydzielony barwnik usuwa przemywaniem wodą. Objętość eterowego roztworu mierzy się zapomocą dokładnego cylindra miarowego, a 1 do 2 cm^3 tego roztworu miesza się z 0·2—05 cm^3 nasyconego eterowego roztworu dwumetyloaminobenzoesowego aldehydu w naczynku zaopatrzonem w dokładną podziałkę i dobre zamknięcie, dodaje jeszcze 2—3 krople absolutnego alkoholu nasyconego chlorowodorem i kłóci w ciągu 3 minut. Następnie rozcieńcza się alkoholem do pewnej oznaczonej objętości w celu otrzymania dostatecznie rozcieńczonego roztworu i oznacza spółczynnik ekstynkcji dla długości fali 550—570 $\mu\mu$.

g) Barwniki krwi.

W moczu patologicznym spotkać się można z oksyhemoglobiną i jej pochodnemi, jak methemoglobina, hematyna i hematoporfiryna. Ta ostatnia ma być według Garroda[1]) i Sailleta[2]) stałym składnikiem normalnych moczów.

Według nowszych badań (por. uzupełnienia) mocze nie zawierają hematoporfiryny, lecz ciała do niej zbliżone.

α) Oksyhemoglobina i najbliższe pochodne. Barwnik ten znaleźć się może w moczu jako składnik wydzielonych krwinek czerwonych (hematurja), albo też w stanie rozpuszczonym (hemoglobinurja). Chemji tego ciała na tem miejscu szczegółowo omówić nie możemy. Ograniczymy się wyłącznie do scharakteryzowania metod, służących do wykrywania go w moczu. Główną rolę odgrywa w tych badaniach spektroskop; widmo oksyhemoglobiny jest na tyle charakterystyczne, że wykrycie jej w moczu bezpośrednio nie przedstawia trudności. Mocz badany nie powinien być zbyt mętny; w przeciwnym razie zadaje się 10 cm^3 moczu 3—4 kroplami 10%-go roztworu węglanu sodowego i sączy. Jeżeli na sączku pozostanie silnie zabarwiony osad, wówczas ekstrakcja roztworem węglanu so-

---

[1]) Journ. of Physiol. **13**, 619 (1892); **15**, 108; **17**, 350 (1895).
[2]) Saillet, Revue de méd. **16**, 542 (1896).

dowego, zawierającego w 1000 cm^3 wody 1—2 gr., da często płyn, który można badać bezpośrednio. Widmo oksyhemoglobiny składa się z dwu smug, których położenie odpowiada następującym długościom fali: λ 582—572 $\mu\mu$ i λ 550—526 $\mu\mu$. Po stwierdzeniu obecności tych dwu smug wykonywa się jeszcze następującą próbę: płyn zadaje się słabym czynnikiem redukcyjnym, n. p. siarczkiem amonowym, na skutek czego oksyhemoglobina przemienia się w hemoglobinę, powodującą w widmie tylko jedną smugę absorbcyjną, której maximum natężenia odpowiada długości fali λ 559 $\mu\mu$. Pod wpływem tlenu powietrza następuje znów utlenienie hemoglobiny na oksyhemoglobinę. Widmo podobne do oksyhemoglobiny posiada też t. zw. tlenkowęglowa hemoglobina, która powstaje, gdy do roztworu hemoglobiny wprowadzać będziemy tlenek węgla (ilości zawarte w gazie oświetlającym najczęściej wystarczają). W razie obecności bardzo małych ilości oksyhemoglobiny można posługiwać się do wykrywania jej widmem pozafiołkowem, które się bada zapomocą spektrografu kwarcowego (por. str. 8); według badań Gamgee'go[1]) powoduje oksyhemoglobina, badana w bardzo rozcieńczonych roztworach, smugę absorbcyjną z maximum natężenia przy $\lambda = 414$ $\mu\mu$.

Inna metoda wykrywania drobnych ilości oksyhemoglobiny polega na przemianie jej w heminę lub hemochromogen, odznaczający się bardzo charakterystycznem widmem absorbcyjnem. Według Struvego[2]) postępuje się w sposób następujący: mocz alkalizuje się słabo amonjakiem lub ługiem i zadaje świeżo przygotowanym roztworem kwasu garbnikowego; po zakwaszeniu kwasem octowym zbiera się osad na filtrze, przemywa wodą i przerabia dalej na heminę lub hemochromogen. Heminę otrzymuje się tak: małą ilość osadu wilgotnego oblewa się kilku kroplami kwasu octowego, dodaje ziarenko soli kuchennej i ogrzewa na małym płomyku; wyparowany kwas octowy zastępuje się nową porcją. Po ochłodzeniu wydzielają się charakterystyczne kryształy, należące do układu jednoskośnego (fig. 57, str. 469).

Inną część osadu przerabia się według Donogány'ego[3])

---

[1]) Zeitschr. f. Biol. **34**, 505 (1896).

[2]) Z. f. analyt. Ch. **11**, 29 (1872).

[3]) Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn **11**, 135 (1893).

i Koberta[1]) na hemochromogen. W tym celu wilgotny osad zadaje się kilku kroplami pirydyny i siarczku amonowego lub wodzianu hydrazynowego i przykrywa szkiełkiem przykrywkowem. Po pewnym czasie wytwarzają się czerwone kryształki, które rozpuszczone w rozcieńczonym ługu dają widmo absorbcyjne złożone z dwu smug, których położenie charakteryzują długości fali 563·3—548·5 $\mu\mu$ i 527·5—522·3 $\mu\mu$ cień do 512·3 $\mu\mu$[2]). Schumm[3]) daje przepis następujący: 50—100 cm³ moczu



Fig. 57.

zadaje się $^1/_{10}$ objętości 3%-go roztworu octanu cynkowego, ogrzewa do 70—80°, sączy osad, przemywa wodą, rozpuszcza w amonjaku i dodaje kilka kropli odczynnika Stokesa (1 część kwasu winnego, 1 część $FeSO_4$ w 10 częściach wody); w razie obecności barwnika krwi otrzymuje się hemochromogen o widmie powyżej scharakteryzowanem. Oprócz reakcyj widmowych na uwagę zasługują jeszcze odczyny z nalewką

[1]) Das Wirbeltierblut. Stuttgart 1901.
[2]) Marchlewski i Robel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 821 (1912).
[3]) Archiv d. Pharmazie **247**, 1 (1909).

gwajakową, aloesową i benzydynową, które mają wszakże tylko znaczenie orjentacyjne. Z pewnością mogą rozstrzygnąć tylko o nieobecności oksyhemoglobiny w razie ujemnego ich wyniku.

Świeżo przygotowany roztwór alkoholowy żywicy gwajakowej zadaje się terpentyną, która stała przez dłuższy czas na świetle i skutkiem tego zawiera tlen t. zw. aktywny lub czynny. Do płynu tego, który w żadnym razie nie powinien mieć barwy błękitnej, daje się badany mocz. W razie obecności hemoglobiny powstaje w miejscu zetknięcia się obu płynów po 1 minucie błękitne zabarwienie, a po wymieszaniu cała ciecz zabarwi się mniej lub więcej intensywnie na niebiesko. Zamiast terpentyny można stosować 3%-wy roztwór wody utlenionej, aczkolwiek jest ona mniej czynną, a zamiast tynktury gwajakowej $^1/_2$—1%-wy roztwór alkoholowy kwasu gwajakonowego [1]). Podobną reakcję jak oksyhemoglobina dają oksydazy, ropa, sole żelazowe, miedziowe, jodki, kwas azotawy, kwas rodanowy, octan glinowy i ołowiawy, rtęć rozdrobniona i platyna.

Zamiast nalewki gwajakowej stosować można tynkturę aloinową, która daje w powyżej opisanych warunkach w razie obecności oksyhemoglobiny zabarwienie czerwone [2]).

Roztwór benzydyny zastosowali do wykrywania barwnika krwi O. i R. Adler [3]). 10—15 cm^3 moczu zadaje się równą objętością kwasu octowego lodowego i wykłóca eterem; roztwór eterowy zadaje się następnie alkoholowym, nasyconym roztworem benzydyny i kilku kroplami wody utlenionej. W razie obecności krwi płyn zabarwia się na zielono. Schlesinger i Holst [4]) podają inny, praktyczniejszy przepis: 10—12 kropli octu lodowego, nasyconego benzydyną, zadaje się 3 cm^3 wody utlenionej i miesza z moczem. Zapomocą próby benzydynowej wykryć można barwnik krwi w rozcieńczeniu 1:100000. Wrażliwość próby gwajakowej jest według Bollanda mniejsza;

---

[1]) Bolland, Z. f. analyt. Ch. **46**, 626 (1907). Schumm, tamże, **50**, 374 (1907).

[2]) Schaer, Z. f. analyt. Ch. **42**, 7 (1903). Klunge, Schweizer. Wochschr. f. Pharm. **1882**, 497; **1883**, 2.

[3]) Z. f. physiol. Ch. **41**, 59 (1904).

[4]) Deutsche med. Wochenschr. **1906**, 1444.

ta ostatnia umożliwia wykrycie barwnika krwi w rozcieńczeniu 1:12000.

Mocze starsze zawierają methemoglobinę, która powstaje z oksyhemoglobiny, a mocze przez dłuższy czas znajdujące się w fermentacji mocznikowej zawierają hemoglobinę. Mocze zawierające methemoglobinę posiadają zazwyczaj ciemną barwę; pod wpływem środków redukujących, na skutek przemiany methemoglobiny w hemoglobinę, mocze takie dają widmo hemoglobiny. Kwaśne roztwory methemoglobiny powodują w widmie jedną smugę pomiędzy linjami *C* i *D*, z maximum ściemnienia przy 626 $\mu\mu$, prócz tego dwie nikłe smugi przy $\lambda = 499$ $\mu\mu$ i $\lambda = 410$ $\mu\mu$. W płynach alkalicznych smuga w czerwieni znika, a natomiast występują dwie inne, przypominające smugi oksyhemoglobiny.

Hematyna nierzadko znajduje się w moczach, o obecności jej przekonać się można najlepiej zapomocą przemiany w hemochromogen.

β) Hematoporfiryna. Hematoporfiryna jest dalszą pochodną barwnika krwi, nie zawierającą już żelaza. Wykrywanie tego barwnika opiera się na bardzo charakterystycznem jego widmie; badanie widmowe należy jednak poprzedzić wyosobnieniem barwnika z moczu. Polecono do tego celu kilka metod: Garrod[1]) zadaje 150—350 cm^3 moczu $^1/_5$-tą jego objętości 20%-go ługu. Strącające się przytem fosforany porywają z sobą hematoporfirynę. Po odstaniu się płynu odlewa się klarowny rozczyn, a osad umieszcza na sączku, przemywa wodą, a potem alkoholem. Następnie rozpuszcza się osad w alkoholu, zawierającym kwas solny, i sączy. Przesącz zawiera chlorowodorek hematoporfiryny. Roztwory te mają piękną barwę fioletowoczerwoną i powodują w średnich koncentracjach 3 smugi, mianowicie przy λ 597—587 $\mu\mu$, 557—541 $\mu\mu$, a pomiędzy niemi bardzo wąska z maximum absorbcji przy λ 576 $\mu\mu$. W większych koncentracjach roztwory kwaśne hematoporfiryny powodują według Marchlewskiego jeszcze dwie smugi w zieleni i błękicie. W pozafiołkowej zaś części widma znalazł Gamgee[2]) drogą fotograficzną dwie smugi, których maxima absorbcji znaj-

[1]) Journ. of Physiol. **17**, 349 (1895).
[2]) Zeitschr. f. Biologie **34**, 526 (1896).

dują się przy λ 403 μμ i λ 380 μμ. Roztwór kwaśny można następnie zalkalizować, słabo zakwasić kwasem octowym i wykłócić eterem. W tych warunkach wolna hematoporfiryna rozpuszcza się w eterze, dając płyn czerwony, którego widmo jest bardzo złożone i składa się z 7 smug. Z roztworu tego można wyciągnąć hematoporfirynę kwasem solnym 0·1%-wym. Położenie smug eterowego roztworu charakteryzuje się przez następujące długości fali:

Smuga	I-sza	: λ 627—623 μμ
„	II-ga	: λ 619—612 „
„	III-cia	: λ 602—597 „
„	IV-ta	: λ 583—574 „
„	V-ta	: λ 573—558 „
„	VI-ta	: λ 538—523 „
„	VII-ma	: λ 509—480 „

Widmo to jest bardzo zbliżone do widma mezoporfiryny i filoporfiryny, otrzymanej z chlorofilu. (Por. tablica I).

Ilościowe oznaczenie barwnika krwi w moczu dotychczas nie miało większego znaczenia. Gdyby jednak chodziło o takie oznaczenie, polecić można tylko spektrofotometryczne, opisane szczegółowiej w rozdziale o krwi.

h) Barwniki żółciowe w moczu.

Barwniki żółciowe pochodzą, jak to wykazały badania Nenckiego i późniejsze Küstera, od barwnika krwi. Mocz zawierać może zarówno bilirubinę jak biliwerdynę i ma wówczas barwę żółtą, żółto-brunatną lub zieloną. Badanie powinno być wykonywane ze świeżym moczem, gdyż w starych barwniki żółciowe ulegają stopniowo rozkładowi. Najczęściej stosowaną reakcją do wykrywania barwników tych jest reakcja Gmelina[1]); badany mocz umieszcza się na słabo żółtym kwasie azotowym; w razie obecności barwników żółciowych wytwarza się w miejscu zetknięcia obu płynów zielony pierścień, który z czasem zmienia barwę na błękitną, fioletową, czerwoną i wreszcie żółtą. Hammarsten[2]) zaproponował modyfikację,

[1]) Die Verdauung nach Versuchen **1826**, str. 79.
[2]) Lehrb. f. physiol. Ch. 7 wydanie, str. 403.

posługując się następującym odczynnikiem: 1 obj. kwasu azotowego miesza się z 19 objęt. kwasu solnego (każdy kwas ma posiadać koncentrację 25%-wą). Gdy mieszanina po pewnem staniu zabarwi się na żółto, zadaje się każdą objętość czterema objętościami alkoholu. Do dwu lub trzech cm^3 tego odczynnika dodaje się kilka kropli moczu; w razie obecności barwników żółciowych płyn zabarwia się na zielono lub błękitno i zabarwienie to utrzymuje się przez czas dłuższy. Jeżeli ilość barwników jest bardzo mała, wówczas centryfuguje się w ciągu 1 minuty 10 cm^3 kwaśnego lub obojętnego moczu (alkaliczny należy zakwasić) po zadaniu chlorkiem wapniowym. Płyn odlewa się od osadu, a osad miesza z 2 cm^3 powyższego odczynnika i ponownie centryfuguje. Otrzymuje się piękne zielone zabarwienie, które w miarę dodawania większych ilości odczynnika staje się błękitne, fioletowe, czerwone i wreszcie czerwono-żółte. Ehrlich[1]) wykrywa bilirubinę na zasadzie zdolności jej reagowania z dwuazo-związkami. Mocz zadaje się równą objętością 30%-go kwasu octowego, a następnie kroplami 0·1% dwuazobenzenosulfonowego kwasu. W razie obecności bilirubiny płyn staje się przy ogrzewaniu fioletowym. Biliwerdyna i urobilina nie dają tej reakcji.

k) Barwniki melaninowe.

Mocze patologiczne, zwłaszcza w przypadkach *sarcoma* zawierają barwniki brunatne po części w stanie wolnym, po części w postaci chromogenów. Pochodzą one według Nenckiego[2]) od tego samego układu białkowego (proteinochromu), który powoduje powstawanie barwnika krwi. W celu wyosobnienia melaniny Mörner[3]) strąca mocz naprzód wodą barową, a przesącz octanem ołowiawym. Oba osady zawierają barwnik, który przechodzi do roztworu pod wpływem węglanu sodowego. Z roztworu tego kwas octowy strąca w brunatnych kłaczkach tylko część barwnika. Alkaliczne roztwory melaniny strącają się przez octan ołowiawy; osad ten rozłożony siarkowodorem daje od PbS przesącz bezbarwny, który na powietrzu sto-

---

[1]) Centralbl. f. klin. Medizin **4**, 721 (1883).

[2]) Opera omnia **1**, 806; **2**, 513, 577.

[3]) Z. f. physiol. Ch. **11**, 93 (1887).

pniowo ciemnieje i wreszcie osadza czarny barwnik. W razie obecności w moczu większych ilości melanogenu, woda bromowa lub chlorek żelazowy powodują ciemno-brunatne lub czarne osady.

l) Moczami karbolowemi

nazywamy takie, które podobnie jak melaninowe czernieją zczasem pod wpływem powietrza, a które zawdzięczają zawartość barwnika przemianie ciał fenolowych, wytwarzanych w organizmie lub też wprowadzonych do ustroju w postaci leków, jak kwas salicylowy, fenol, krezol, dwuoksybenzeny, pyrogalol, tymol i t. p. Odróżnienie tych barwników od melaniny przedstawia pewne trudności. Za wskazówkę służyć może głównie ta okoliczność, że podczas gdy melaniny zawierają żelazo, barwniki moczów karbolowych są od niego wolne.

N) Enzymy w moczu.

W moczu spotyka się enzymy hydrolityczne i proteolityczne. O ile śledzenie za niemi w moczu da się zużytkować dla celów djagnostycznych — przyszłość okaże. Początki już zrobiono[1]).

Pepsyna.

O obecności pepsyny w moczu przekonać się można w sposób następujący: do moczu obojętnego wkłada się kawałek białka ściętego na przeciąg godziny, następnie wyciąga się go i płócze wodą. Pepsyna ulegnie wchłonięciu przez białko. Jeżeli teraz to ostatnie umieścimy w rozcieńczonym kwasie solnym i pozostawimy całość na pewien czas w temp. 37°, wów-

[1]) Por. Matthes, Über die Herkunft der Fermente im Harn. Archiv für experim. Pathol. u. Pharmakol. **49**, 107 (1903). Grober, Über die Beziehungen der Verdauungs- zu den Harnfermenten. Deutsches Archiv f. klin. Medizin **79**, 443 (1904). Ellinger u. Scholz, Das peptische Ferment des Harnes und seine diagnostische Bedeutung bei Erkrankungen des Magens. Deutsches Archiv für klin. Medizin **99**, 221 (1910). Wohlgemuth, Beitrag zur funktionellen Diagnostik des Pankreas. Berl. klin. Wochenschr. **47**, 92 (1910).

czas pepsyna rozłoży białko, spowoduje korozje, które będzie można zauważyć szczególnie łatwo, jeżeli użytemu białku nadano pewne określone formy. Można się też przekonać o obecności produktów rozkładu ciał białkowych w przesączonym płynie zapomocą reakcji biuretowej.

Do ilościowego oznaczenia pepsyny wypracowano kilka metod, które oczywiście nie dążą do stwierdzenia absolutnej jej ilości, a tylko wartości względnych.

a) Metoda Wilenki[1]). Wilenko posługuje się roztworem rycyny, który przygotowuje się jak następuje: 1 gr. rycyny, pochodzącej z Połączonych Fabryk Chemicznych w Charlottenburgu (Vereinigte chemische Werke, Charlottenburg), rozpuszcza się w 100 cm^3 $^1/_2$%-wego roztworu soli kuchennej, albo 1 gr. rycyny rozpuszcza się w 100 cm^3 5%-wego roztworu soli kuchennej, sączy po kilku minutach i dodaje 2 cm^3 chloroformu. Roztwór taki, przechowywany w lodowni, utrzymuje się bez zmiany w ciągu tygodnia. Mocz z całej doby, który powinien być wolny od białka, zadaje się tak długo kroplami stężonym kwasem solnym, aż próbka spowoduje zbłękitnienie papierka kongowego. Następnie sączy się i dzieli płyn na dwie porcje; jednę ogrzewa się do wrzenia i ochładza.

Roztwór rycynowy rozlewa się do 5 epruwetek tego samego kalibru, mianowicie do każdej 0·5 cm^3 i do czterech 0·3 cm^3 $^1/_{10}$ *n* HCl, a do piątej 0·5 cm^3 $^1/_{10}$ *n* HCl. Następnie dolewa się moczu przegotowanego, który służy do spowodowania jednakowych stężeń, a to do jednej epruwetki, która ma służyć do kontroli 1 cm^3, do drugiej 0·8 cm^3, do trzeciej 0·5 cm^3, poczem daje się mocz niegotowany, przyczem pomija się oczywiście pierwszą probówkę, służącą do kontroli; do probówki zawierającej 0·8 gotowanego moczu daje się 0·2 cm^3 niegotowanego, do zawierającej 0·5 cm^3 gotowanego — 0·5 cm^3 niegotowanego. Wreszcie pozostałe dwie epruwetki zużywa się tak: do zaopatrzonej 0·3 cm^3 HCl daje się 1 cm^3, a do zawierającej 0·5 cm^3 HCl 2 cm^3 niegotowanego moczu. Zapomocą tabelki poglądowej stan epruwetek przedstawia się jak następuje:

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. **42**, 1060 (1908).

Nr.	$^{1}/_{10}$ n HCl	mocz gotowany w cm³	mocz niegotowany w cm³	
I.	0·3	1·0	—	kontrola
II.	0·3	0·8	0·2	
III.	0·3	0·5	0·5	
IV.	0·3	—	1·0	
V.	0·5	—	2·0	

Wszystkie rurki zatyka się korkami i umieszcza na 6 godzin w termostacie o 37°. Jako jednostkę porównawczą wybiera się tę epruwetkę, w której nastąpi zupełne wyjaśnienie roztworu rycynowego. Jeżeli n. p. wyjaśnienie nastąpi w epruwetce zawierającej 1 cm³ moczu, wówczas 1 cm³ przedstawiałby poszukiwaną jednostkę; jeżeli przytem ilość oddanego moczu w ciągu doby wynosiła 2000 cm³, to wartość pepsynowa moczu tego przedstawia się przez 2000.

Mocze stężone należy w celu wykluczenia szkodliewgo działania soli rozcieńczyć wodą destylowaną i spowodowane rozcieńczenie uwzględnić w rachunku.

b) Metoda Fulda i Hirayama[1]). Rozpuszcza się 1 gr. edestyny[2]) w 90 cm³ wody zadanej 30 cm³ n kwasu solnego. Płyn ten, zadany toluenem, przechowuje się bez zmiany przez czas dłuższy, zwłaszcza w lodowni. Mocz badany rozcieńcza się n kwasem solnym w stosunku 1 cm³ na 9 cm³ moczu. Szereg epruwetek zadaje się 2 cm³ roztworu edestyny i zmiennemi ilościami moczu, począwszy od 0·2 do 2 cm³, a następnie umieszcza się je w kąpieli wodnej w temp. 38—40°. Po godzinie chłodzi się przez zanurzenie w zimnej wodzie, dodaje 6 kropli nasyconego roztworu soli kuchennej i obserwuje, które z epruwetek uległy zmętnieniu. Ilość zaś pepsyny oblicza się na zasadzie najmniejszej ilości moczu, przy której nie nastąpiło zmętnienie.

Trypsyna

O obecności trypsyny w moczu przekonywamy się analogicznie jak pepsyny, tylko białko, które wchłonęło enzymy,

---

[1]) Deutsches Archiv f. klin. Medizin 99, 221 (1910).

[2]) Sprowadzić można od Simona Gaertnera w Halli.

umieszczamy tym razem w 1%-wym roztworze sody i obserwujemy po jakimś czasie efekt. Jeżeli w tych warunkach białko uległo rozpuszczeniu lub widocznej korozji, wnioskujemy o obecności trypsyny.

Brodzki[1]) i Benfey[2]) podają następujące szczegóły postępowania przy wykrywaniu trypsyny i pepsyny. Dwie próby po 25 cm^3 moczu zadaje się 20 cm^3 destylowanej wody. Do jednej daje się 1 gr. kazeinu i 2 cm^3 n kwasu solnego, a do drugiej 1 gr. kazeinu i 2 cm^3 $\frac{n}{2}$ ługu sodowego. Oprócz tego dodaje się do każdej kolbki 1 cm^3 toluenu, poczem umieszcza się je na przeciąg 24 godzin w termostacie o 37°. Następnie daje się 5 gr. chlorku sodowego, zobojętnia ługiem sodowym, względnie kwasem solnym, i strąca niestrawiony kazein, dodając kroplami 1 cm^3 lodowego kwasu octowego. Po ogrzaniu na kąpieli wodnej sączy się przez filtr składany, uzupełnia przesącz do 50 cm^3 wodą destylowaną i oznacza w 10 cm^3 (odpowiadających zatem 5 cm^3 moczu) azot metodą Kjeldahla. Zupełnie tak samo postępuje się z próbką moczu przegotowanego, a więc nie zawierającego czynnych enzymów, a różnica w wartościach N, względnie odpowiadających im kazeinu, jest wyrazem czynności pepsyny względnie trypsyny.

Diastaza

oznaczana bywa metodą Wohlgemuta, opisaną w drugim tomie niniejszego podręcznika w rozdziale o ślinie.

VII. Nieorganiczne składniki moczu.

Składniki nieorganiczne moczu nie są liczne. Stanowią one w moczach normalnych 41·7% ogólnej ilości ciał stałych. Produkcja dzienna ciał nieorganicznych wynosi około 25 gr. (oznaczonych przez prażenie suchej pozostałości), w tem 15 gr. chlorku sodowego, 2·5 gr. SO_3, 2·5 gr. P_2O_5, 2—3·5 gr. K_2O, 0·3 gr. CaO, 0·5 gr. MgO i 0·001 gr. Fe_2O_3.

1. Oznaczenie popiołu moczu.

Odmierzoną próbę moczu odparowuje się w miseczce porcelanowej do sucha, przykrywa miseczką tej samej wielkości

[1]) Z. f. klin. Medizin **63**, 537 (1907).
[2]) Biochem. Z. **10**, 458 (1908).

i umieszcza w t. zw. piecu muflowym; w niskiej temperaturze powoduje się naprzód zwęglenie organicznych składników moczu. Z chwilą utworzenia się porowatej węglowej masy przerywa się ogrzewanie i wyciąga gorącą wodą. Wyciąg sączy się się przez filtr analityczny, wolny od składników mineralnych i ługowanie uskutecznia tak długo, jak mała próbka przesączu daje z $AgNO_3$ zmętnienie. Węgiel, znajdujący się na filtrze, dodaje się następnie wraz z filtrem do głównej masy węglowej w miseczce porcelanowej i ogrzewa dalej w celu zupełnego spalenia węgla. Temperatura do tego wymagana jest dość wysoka. Gdyby nawet pod wpływem dłuższego ogrzewania węgiel nie ulegał spaleniu, ochładza się masę i dodaje czystego azotanu amonowego, miesza drucikiem platynowym, który pozostawia się następnie w miseczce i przepala dalej, dopóki nie otrzyma się zupełnie białego popiołu. Jeżeli użyto miseczki zważonej, to ważąc ją wraz z popiołem, otrzymuje się wyraz soli, znajdujących się w moczu, które pod wpływem ogrzewania tracą rozpuszczalność w wodzie. Roztwór zaś soli rozpuszczalnych odparowywa się w ważonej miseczce platynowej, suszy w temp. 115^0 i waży ponownie. Otrzymujemy w ten sposób ilość soli, nie ulegających przemianie w związki nierozpuszczalne przy ogrzewaniu. Suma obu ilości da nam ogólną ilość ciał mineralnych zawartych w moczu, z wyjątkiem soli amonowych, które naturalnie przy prażeniu ulegną wyparowaniu. Część nierozpuszczalna zawiera kwas fosforowy, siarkowy, wapń, magnez, żelazo i kwas krzemowy. Część zaś rozpuszczalna zawiera sód, potas, wapń, magnez, kwas fosforowy, chlorki, węglany i siarczany. Jeżeli nie chodzi o oddzielne oznaczenie obu frakcyj, wówczas roztwór soli rozpuszczalnych odparowywa w tej samej parowniczce, w której pozostała frakcja nierozpuszczalna i po wysuszeniu w 115^0 oznacza ogólną ilość popiołu. Analizę ilościową popiołu wykonywa się według reguł zwykłej analizy ilościowej.

2. Oznaczenie amonjaku w moczu.

Ogólna produkcja dzienna amonjaku normalnego człowieka wynosi około 0·7 gr., czyli 4—5% ogólnej ilości wydzielonego azotu. W stanach patologicznych stosunek ten zmienia się na korzyść azotu amonjaku; w cholerze azjatyckiej znale-

ziono 15—30%, w cukrzycy 10—25%, w jednym przypadku nawet 67%.

Sposobów oznaczenia ilościowego amonjaku w moczu mamy kilka.

a) Metoda Schlösinga[1]). 50 cm³ moczu i 10 cm³ mleka wapiennego umieszcza się w parowniczce porcelanowej, ustawionej na płycie szklannej dużego eksykatora. Na miseczkę kładzie się trójkąt szklanny, a na nim drugą miseczkę z 5-ma cm³ normalnego kwasu siarkowego. Całość przykrywa się kloszem szklannym, dobrze dopasowanym do płyty podstawowej. Po 48 godzinach miareczkuje się kwas siarkowy $\frac{n}{10}$ ługiem sodowym i w ten sposób oznacza ilość kwasu siarkowego niezużytego (niezobojętnionego) przez amonjak, wydzielony z soli amonowych moczu zapomocą wodzianu wapniowego. Metoda ta daje wyniki nieco za niskie.

b) Metoda Nenckiego i Zaleskiego[2]). Oznaczenie wykonywa się w aparacie, którego szkic podaje fig. 58.

Zasada metody polega na tem, że mocz zadaje się zawiesiną tlenku magnezu i poddaje destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem. Wydzielony amonjak oznacza się miareczkowaniem, jak w poprzednio omówionej metodzie. 20—30 cm³ moczu umieszcza się w naczyniu stożkowem *A*, którego wąski koniec jest zamknięty korkiem gumowym. Otwór ten niema większego znaczenia, ułatwia tylko dokładne wymycie naczynia. Do naczynia *B* daje się 5 cm³ normalnego kwasu siarkowego, do *C* nieco wody; *L* jest chłodnicą Liebiga, która stoi w związku z flaszką *F*, zaopatrzoną w manometr *m*. Zapomocą kurka *f* łączy się całość z ssącą pompką wodną. Po umieszczeniu *A* w dużej kąpieli wodnej *M*, łączy się z sobą wszystkie części aparatu, jak uwidacznia szkic, zamyka kurek *a* i ewakuuje cały aparat, łącząc *f* z pompą. Kurek *b* początkowo otwiera się tylko do połowy, aby uniemożliwić przerzucenie płynu z *B* przez silny prąd powietrza, potem otwiera się go w zupełności. Następnie przepuszcza się wodę przez chłodnicę *L* i wstawia naczynie *F* do zimnej wody. Gdy ciśnienie opadnie w aparacie do 10—15 mm, zamyka się kurek *b*, do rozdzielacza *D* wlewa się 2%-wą

---

[1]) Schlösing-Neubauer, Journ. prakt. Ch. **64**, 177 (1852).

[2]) Z. f. physiol. Ch. **33**, 193 (1901).

zawiesinę wodną magnezji, którą puszcza się następnie do aparatu, otwierając kurek *a*, poczem kurek *b* znów otwiera i ogrzewa kąpiel wodną *M* stopniowo do 37⁰. Z chwilą, gdy z aparatu *A* oddestylowano $^2/_3$ części płynu, przerywa się destylację, odcina ściskaczem komunikację pomiędzy chłodnicą i naczyniem *C*, zamyka kurek *b* i otwiera *a*, skutkiem czego *A* wypełni się powietrzem. Teraz usuwa się poprzednio założony

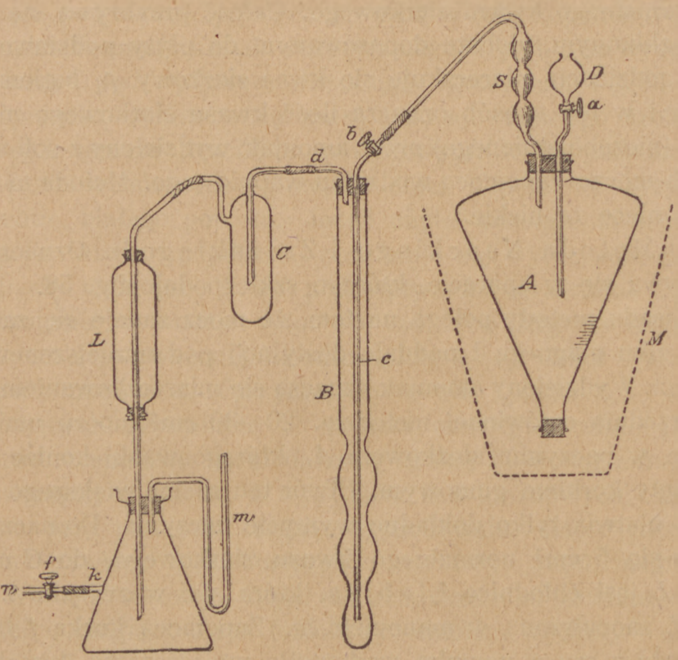


Fig. 58.

ściskacz i otwiera kurek *b*, na skutek czego reszta aparatu wypełni się powietrzem. Zawartość naczynia *B* wylewa się następnie do szklanki, popłókuje je, jak również *C*, wodą i miareczkuje ługiem $\frac{n}{10}$. Jako wskaźnik służy roztwór następujący: 10 gr. lakmoidu rozpuszcza się w 150 cm^3 alkoholu, sączy i dodaje do przesączu 10—15 cm^3 rozczynu, również przesączonego, sporządzonego z 1 gr. zieleni malachitowej i 50 cm^3 alkoholu.

c) Metoda Folina[1]). Do rozkładu soli amonowych Folin posługuje się aparatem podanym na fig. 58.

Do pierwszej płóczki szklannej daje się 25—50 cm³ moczu, 1—2 gr. węglanu sodowego i 8—16 gr. soli kuchennej i nieco

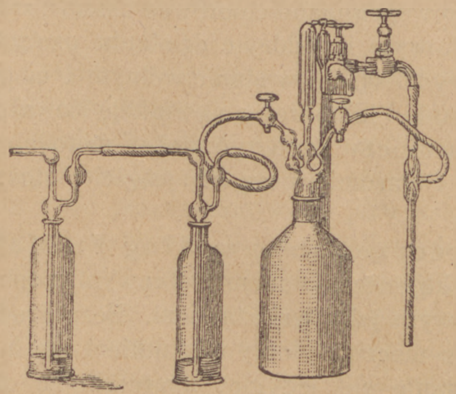


Fig. 58.

nafty, która ma na celu przeciwdziałanie burzeniu się płynu. Do drugiej płóczki daje się $^1/_{10}$ *n* kwasu siarkowego i przepuszcza zapomocą pompki wodnej prąd powietrza. Po upływie $1^1/_2$ godziny miareczkuje się pozostały kwas $^1/_{10}$ *n* ługiem, posługując się jako wskaźnikiem czerwienią alizarynową (roztwór 1%-wy; na 200—300 płynu miareczkowanego wystarczają dwie krople). W celu spowodowania zupełnej absorbcji amonjaku przez kwas w drugiej płóczce, poleca Folin zatopić rurkę wylotową, zaopatrzyć ją w otworki i umieścić w epruwetce szerokości 2·5 cm., a wysokości 7·5 cm. zapomocą kurka gumowego. W ściankach epruwetki w miejscu *b* należy także porobić otworki (fig. 59).

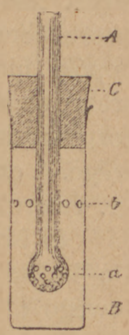


Fig. 59.

3. Oznaczenie chlorowców w moczu.

Normalne mocze zawierają z pośród chlorowców w ważkich ilościach tylko chlor. Większa część jego występuje w postaci

[1]) Z. f. physiol. Ch. 37, 162 (1903).

jonowej; czy część wchodzi także w skład organicznych ciał, jak twierdzą Berlioz i Lepinois[1]), dotychczas nie rozstrzygnięto. Pod wpływem podawanych leków mocz może zawierać jod i brom. W takich przypadkach należy przed oznaczeniem chloru ostatnio wspomniane chlorowce usunąć, zakwaszając mocz kwasem siarkowym i poddając działaniu azotynu potasowego. Brom i jod wydzielą się w stanie wolnym i mogą być usunięte przez ogrzewanie i kilkakrotną ekstrakcję siarczkiem węglowym.

Chlor w moczu oznaczyć można metodą grawimetryczną, miareczkową i gazomierniczą. Najczęściej stosuje się metodę miareczkową.

a) Miareczkowanie według Fr. Mohra. Obojętny mocz miareczkuje się azotanem srebrowym, posługując się chromianem sodowym jako wskaźnikiem. Bezpośrednio zastosować tej metody do moczu z dobrym skutkiem nie można, ścisłe rezultaty otrzymuje się jedynie, miareczkując chlor w popiele moczu. 10 cm^3 moczu odparowywa się w miseczce niklowej z dodatkiem 1 gr. czystej sody i 1 gr. saletry i przepala ostrożnie. Gdy prażonka okazała się białą, rozpuszcza się ją w wodzie, spłókuje do szklanki, zakwasza kwasem azotowym, a nadmiar tego ostatniego usuwa przez dodatek węglanu wapniowego. Następnie zabarwia się płyn kilku kroplami 10%-go roztworu chromianu sodowego i miareczkuje azotanem srebrowym, dopóki nie powstanie zabarwienie czerwone. Roztwór azotanu srebrowego przygotowuje się w ten sposób, że w 1 litrze wody rozpuszcza się 29·042 gr. chemicznie czystego azotanu srebrowego. 1 cm^3 tego roztworu odpowiada 0·01 gr. NaCl, albo 0·0060 gr. chloru.

b) Miareczkowanie według metody Volharda[2]). Do kolbki 100 cm^3 daje się 10 cm^3 moczu, 1 cm. kwasu azotowego ($d = 1·200$) i 2 cm^3 stężonego roztworu ałunu żelazoamonowego. Arnold poleca dodanie oprócz tego 15 kropli 10%-go roztworu nadmanganianu potasowego. Zabarwienie tego ostatniego niknie po paru minutach, w przeciwnym razie należy płyn podgrzać. Następnie dodaje się azotanu srebrowego

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **29**, 288 (1894).

[2]) Ann. d. Ch. **190**, 1 (1877). C. Arnold, Z. f. physiol. Ch. **5**, 81 (1881).

w nadmiarze, kłócąc dobrze płynem, aby wydzielony AgCl ulegał zbijaniu się w kłaczki, i wypełnia kolbę wodą destylowaną do znaku mierniczego. Po wymieszaniu płynu sączy się przez suchy sączek, a z przesączu odmierza 50 cm^3, które miareczkuje się rodankiem amonowym, aż do pojawienia się zabarwienia czerwonego.

Roztwór rodanku amonowego przygotowuje się, rozpuszczając w 1 l. 14 gr. rodanku amonowego; płyn ten miareczkuje się w obecności kwasu azotowego roztworem azotanu srebrowego (przygotowanego jak opisano pod *a)*, posługując się roztworem siarczanu żelazoamonowego jako wskaźnikiem, a następnie rozcieńcza roztwór rodanku potasowego tak, aby 1 cm^3 tego płynu odpowiadał dokładnie 1 cm^3 azotanu srebrowego.

Obliczenie wyniku miareczkowania wykonywa się tak, że od ilości zużytego azotanu srebrowego odejmuje się ilość spotrzebowanych cm^3 roztworu rodanku amonowego, a uzyskany wyraz mnoży się przez 0·0100, względnie 0·0060, zależnie od tego, czy zamierzamy rezultat wyrazić w gr. NaCl, czy też gr. Cl.

c) Oznaczenie chloru metodą gazomierniczą Rieglera[1]). Metoda polega na reakcji pomiędzy chlorkiem srebrowym, siarczanem hydrazynowym i ługiem, przyczem wydziela się srebro metaliczne i wolny azot. Reakcję można wykonać w azotometrze Knop-Wagnera, albo też w aparacie Rieglera, do tamtego zresztą zupełnie podobnym.

Szczegóły postępowania są następujące: do szklanki o pojemności 300 cm^3 daje się 20 cm^3 moczu (w razie gdy mocz jest bardzo rocieńczony 50 cm^3) i 10 cm^3 kwasu azotowego ($d = 1{\cdot}2$). Mieszaninę ogrzewa się na siatce drucianej do wrzenia i wrzuca do płynu wrzącego od czasu do czasu kryształki nadmanganianu potasowego tak długo, jak płyn się nie odbarwi. Gdyby $KMnO_4$ znalazł się w nadmiarze, należy go usunąć przez dodanie kroplami 2%-go roztworu siarczanu hydrazynu. Z pod odbarwionego płynu usuwa się teraz płomień i dodaje azotanu srebrowego w nadmiarze. Utworzony osad AgCl zbiera się na sączku o średnicy 9 cm, przemywa 50—60 cm^3 wody tak długo, jak próbka popłóczyn daje zmętnienie z kwa-

[1]) Z. f. analyt. Ch. 40,

sem solnym. Następnie umieszcza się osad wraz z sączkiem w zewnętrznej komorze naczynka rozkładowego azotometru i dodaje 50 cm³ 2%-go roztworu siarczanu hydrazynowego, który się otrzymuje, rozpuszczając 10 gr. siarczanu hydrazynu w 200 cm³ wrzącej wody i uzupełniając płyn wodą do 500 cm³. Do wewnętrznej komory naczynka azotometru daje się 10 cm³ 10%-go NaOH. Po zmieszaniu obu płynów, co się uskutecznia przez pochylenie naczynia, wydziela się azot, który się mierzy w sposób opisany na str. 388; 1 mgr. azotu odpowiada 4·99 mgr. chloru lub 8·23 mgr. chlorku sodowego.

d) Oznaczenie chloru metodą grawimetryczną. Roztwór części rozpuszczalnych popiołu, otrzymany jak opisano na str. 482, zakwasza się kwasem azotowym i zadaje nadmiarem azotanu srebrowego. Przez mieszanie płynu pręcikiem szklannym powoduje się zbicie chlorku srebrowego w gęsty osad, szybko opadający na dno. Płyn nad nim stojący zwykle jeszcze ma zabarwienie słabo mleczne; ogrzewa się go do wrzenia, wciąż mieszając, a następnie pozostawia przez parę godzin na wodnej kąpieli wrzącej. Po ochłodzeniu płynu sączy się chlorek srebrowy, przemywa wodą słabo kwasem azotowym zakwaszoną i suszy. Następnie umieszcza się większą część osadu w ważonym tygielku porcelanowym, zeskrobuje resztki osadu również do tygielka, a sączek zwija i spala w zwoju drutu platynowego. Uzyskany popiół dodaje się również do głównej masy chlorku srebrowego, zadaje kilku kroplami kwasu azotowego, aby rozpuścić srebro metaliczne, które mogło się utworzyć pod wpływem węgla, wytworzonego przy spaleniu filtra, następnie parę kropli kwasu solnego, ostrożnie odparowywa do suchości, a potem ogrzewa tygiel tak dalece, aby chlorek srebrowy uległ stopieniu. Po wystygnięciu tygla w eksykatorze waży się go wraz z chlorkiem srebrowym. Przy oznaczeniu wagi AgCl można się też posługiwać z dobrym skutkiem tyglem Goocha. Tygiel taki posiada dziurkowane dno i zaopatrzony jest w okrągłą płytkę porcelanową, dobrze do niego dopasowaną, również dziurkowaną. Warstwę filtrującą przygotowuje się z azbestu. Azbest długowłóknisty tnie się na części o długości $^1/_2$ cm. i gotuje w ciągu godziny ze stężonym kwasem solnym w miseczce porcelanowej, przykrytej szkiełkiem zegarkowem, w ciągu godziny, poczem umieszcza się go w lejku

szklannym, zapatrzonym w stożek platynowany dziurkowany i przemywa tak długo wodą, jak odciekający płyn daje jeszcze odczyn na chlor z azotanem srebrowym. Tygiel Goocha

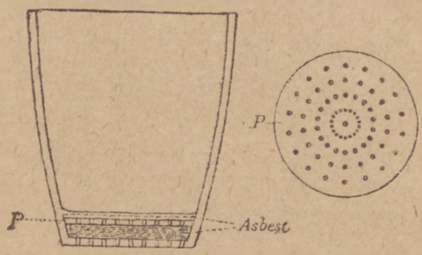


Fig. 60.

umieszcza się tymczasem na aparacie ssącym w pierścieniu gumowym (fig. 60 i 61), układa na dnie warstwę azbestu grubości 2 mm i przelewa pod słabem ciśnieniem zawiesinę wodną azbestu. Na to kładzie się płytkę porcelanową i ponownie przelewa zawiesinę azbestową w celu utworzenia także na płytce cienkiej warstewki azbestu. Całość płócze się następnie tak długo wodą, dopóki płyn odciekający nie będzie zupełnie klarowny. Teraz filter Goocha jest gotowy, suszy się go w 110° i sączy przez niego strącony AgCl. Na pierwszej zważonej już warstwie AgCl można zebrać AgCl z drugiego oznaczenia, trzeciego i t. d. dopóki wnętrze tygla nie wypełni się chlorkiem srebrowym w zupełności. Przemywania chlorku srebrowego gorącą wodą [1]) zamiast zakwaszoną kwasem azotowym nie można polecać, gdyż chlorek srebrowy rozpuszcza się w gorącej wodzie.

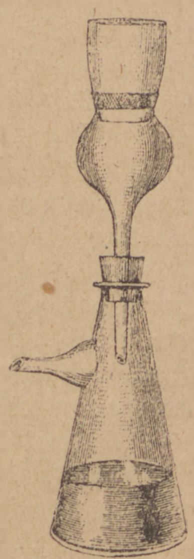


Fig. 61.

Wykrycie jodu w moczu nie przedstawia większych trudności, jeżeli ilość jego nie jest zbyt mała. Zasada polega na tem, że jod wydziela się z jodków przez działanie nadmiaru kwasu solnego lub siarkowego w postaci jodowodoru, który w części

[1]) Fränkel w dziele: Der Harn; Neuberga, Berlin 1911, str. 69.

samorzutnie, w części pod wpływem środka utleniającego daje jod, rozpuszczający się w chloroformie z barwą fioletową. Można zatem posługiwać się w tym celu odczynnikiem Obermayera (str. 427). Mocz miesza się z równą objętością tego odczynnika i dodaje chloroformu. W razie obecności jodu chloroform zabarwi się na fioletowo. Ponieważ w warunkach tych chloroform może rozpuścić też indygotynę i indyrubinę, utworzone z indykanu, należy w celu uniknięcia pomyłek roztwór chloroformowy kłócić z tiosiarczanem sodowym. Tylko roztwór jodu ulegnie w tych warunkach odbarwieniu.

W razie obecności ciał białkowych w moczu, albo wogóle ciał organicznych łatwo wiążących jod, metoda powyższa może zawieść, wówczas należy większą porcję moczu zalkalizować węglanem sodowym i odparować na kąpieli wodnej do sucha. Pozostałość zwęgla się, słabo ogrzewając, węglową masę wyciąga wodą, a wyciąg uzyskany bada na jod jak wyżej podano.

Do ilościowego oznaczenia jodu nadaje się najlepiej metoda Lassaigne'a i Hilgera[1]), polegająca na nierozpuszczalności jodku palladawego. 10—20 cm^3 roztworu chlorku palladawego (którego 10 cm^3 odpowiada 0·0119 gr. jodu) umieszcza się w kolbie z korkiem szlifowanym szklannym i ogrzewa na kąpieli wodnej. Do płynu tego dodaje się moczu zakwaszonego kwasem solnym tak długo, jak w płynie pozostaje jeszcze niezmieniony chlorek palladawy. Przekonywamy się o tem sącząc od czasu do czasu małe próbki i badając, czy mętnieją one jeszcze pod wpływem kilku kropli moczu czy nie. Znając ilość jodu, której odpowiada użyty roztwór chlorku palladawego i objętość moczu, która spowodowała strącenie jodku palladawego, łatwo można obliczyć zawartość jodu w moczu.

F. Pecirka[2]) poleca następującą modyfikację poprzedniej metody: 50 cm^3 moczu zadaje się 0·5 gr. saletry i 5 cm^3 roztworu normalnego wodorotlenku sodu, odparowuje do sucha w miseczce platynowej, a następnie przepala w celu rozłożenia organicznych składników. Pozostałość traktuje się 5 cm^3 10%-go roztworu NaOH i taką ilością wody, aby nastąpiło rozpuszczenie. Następnie wkłada się do płynu sztabkę cynkową,

---

[1]) Ann. d. Ch. & Pharm. 171, 212.

[2]) Z. f. physiol. Ch. 7, 491 (1888).

ogrzewa go zlekka i spłókuje po godzinie płyn do kolbki mierniczej o pojemności 100 cm^3, zakwasza kwasem siarkowym i dodaje nieco roztworu skrobiowego. Jeżeli płyn zabarwi się przytem na błękitno, zielono i brunatno na dowód, że zawiera wolny jod na skutek działania azotynów, wówczas dodaje się kroplami dwusiarczynu sodowego aż do odbarwienia i przepuszcza przez płyn bezwodnik węglowy w celu wydzielenia tlenków azotu. Gdyby kwas siarkawy znalazł się w nadmiarze, należy go znów utlenić przez dodanie rozcieńczonego roztworu azotynu sodowego. O nieobecności kwasu siarkawego oraz azotawego świadczyć będzie słabe niebieskie zabarwienie płynu. Wreszcie przesącza się płyn i miareczkuje rozczynem palladawym w sposób opisany wyżej. Pecirka poleca stosowanie chlorku palladawego w rozczynie trzy razy słabszym, niż podaje Hilger.

Obecność bromu w moczu wykrywa się według Salkowskiego[1]) w sposób następujący: 10 cm^3 moczu alkalizuje się przez dodanie 1 kropli stężonego roztworu sody, odparowywa do sucha, a następnie zwęgla. Pozostałą zwęgloną masę ekstrahuje się małą ilością wody, dodaje kwasu solnego, wody chlorowej i chloroformu i kłóci; w razie obecności bromu chloroform zabarwi się na żółto-brunatno.

Wykrycie bromu w moczach, które jednocześnie zawierają jod, uskutecznia się zapomocą metody Carneta[2]). Mocz zadaje się kilku kroplami kwasu siarkowego, zawierającego nieco nitrozylosiarkowego kwasu i wykłóca wydzielony jod kilkoma kroplami siarczku węglowego. Po usunięciu siarczku węglowego przelewa się płyn do kolbki, dodaje nieco kwasu chromowego i siarkowego i paruje; w razie obecności bromu papierek nasiąknięty fluoresceiną zabarwi się na czerwono, wskutek utworzenia się czterobromofluoresceiny (eozyny).

Ilościowo oznacza się brom metodą Berglunda[3]), opierającą się na fakcie, że mieszanina kwaśnego siarczanu potasowego i nadmanganianu potasowego wydziela z bromków wolny brom, nie rozkładając przytem chlorków; brom wypę-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 38, 157 (1903).
[2]) C. r. 26, Nr. 3 (1898).
[3]) Z. f. analyt. Ch. 24, 184 (1885).

dza się następnie prądem powietrza, albo lepiej według Nenckiego[1]) bezwodnika węglowego i chwyta w 10%-wym roztworze jodku potasowego. Wydzielony jod wreszcie miareczkuje się $\frac{n}{10}$ tiosiarczanem sodowym. 1 cm³ tiosiarczanu odpowiada 7·996 mg. bromu. Po szczegóły odsyłamy do oryginału.

Oznaczenie chloru, bromu i jodu obok siebie wykonywa się grawimetrycznie według metod klasycznych[2]).

Co się tyczy fluoru, to na obecność jego w moczu wskazał po raz pierwszy Berzelius, a potem Nicklès[3]). Wykryto go, ogrzewając popiół otrzymany z moczu ze stężonym kwasem siarkowym w tyglu platynowym, który przykryto płytką szklanną. Ta ostatnia pod wpływem wydzielonego fluorowodoru uległa zmatowaniu. Do oznaczenia ilościowego fluoru nadawać się będzie metoda opisana przez Zdarka[4]) w zastosowaniu do badania narządów na zawartość fluoru. Odsyłamy do oryginału.

4. Siarka moczu.

Siarka występuje w moczu jako składnik organicznych i nieorganicznych ciał. Do pierwszych zaliczamy ciała białkowe i produkty ich rozkładu, siarczany sprzężone, jak n. p. estry fenolowe kwasu siarkowego, a do drugich siarczany metali, tiosiarczany i rodanki.

α) Oznaczenie ogólnej ilości siarki moczu.

Zasada wszystkich praktykowanych metod polega na utlenieniu połączeń siarkowych na kwas siarkowy i oznaczeniu ilościowem tego ostatniego.

a) Utlenianie zapomocą kwasu azotowego. H. Schultz[5]) poleca wykonanie następujące: 5—10 cm³ moczu miesza się w kolbce Kjeldahla z taką samą ilością dymiącego kwasu azotowego i ogrzewa tak długo przy pochyłej po-

---

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 34, 318 (1894).

[2]) Por. Treadwell, Chemja analityczna, tłum. Adwentowski i Staronka, Kraków 1908, str. 252.

[3]) C. r. 43, 885.

[4]) Z. f. physiol. Ch. 69, 130 (1910).

[5]) Archiv f. d. ges. Physiol. 55, 57, 121, 114.

zycji kolbki, jak w szyjce kolbki zauważyć się dają krople kondensującej się pary. Trwa to około 15 minut. Po ochłodzeniu kolbki dodaje się kwasu solnego stężonego i ogrzewa w celu rozłożenia azotanów, ewentualnie odparowywa z kwasem solnym 3 razy. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie, zakwasza kwasem solnym i strąca w temp. wrzenia płynu chlorkiem barowym. Utworzony siarczan barowy oznacza się następnie wagowo. Metoda ta według Oesterberga i Wolffa[1]) daje zbyt niskie rezultaty.

b) Utlenianie zapomocą chloranów i azotanów. Denis[2]) poleca następującą metodę: 25 cm^3 moczu zadaje się 5 cm^3 mieszaniny, zawierającej w 1 l. wody 25 gr. krystalicznego azotanu miedziowego, 25 gr. soli kuchennej i 10 gr. azotanu amonowego. Płyn odparowywa się na kąpieli wodnej do sucha i ogrzewa następnie stopniowo tak wysoko, aby rozkład ciał organicznych był kompletny. Po ostygnięciu dodaje się 10—20 cm^3 10%-go kwasu solnego i ogrzewa; klarowny płyn przelewa się następnie do szklanki, zagotowuje całość (nie przekraczającą 150 cm^3) do wrzenia i strąca wrzącym roztworem chlorku barowego. Siarczan barowy wraz z sączkiem spala się następnie w tyglu platynowym i waży. Metoda nie daje całkiem ścisłych rezultatów w razie obecności w moczu białka.

c) Utlenianie nadtlenkiem sodowym. Pierwszy zastosował do moczu ten środek utleniania Modrakowski[3]). Folin[4]) poleca następujące postępowanie: 25 cm^3 moczu, a w przypadku bardzo rozcieńczonego moczu 50 cm^3, umieszcza się w tyglu niklowym o pojemności 200 cm^3 i dodaje 3 gr. Na_2O_2. Mieszaninę odparowywa się do syropu, a następnie ostrożnie na wolnym ogniu aż do zestalenia. Następnie ochładza się tygiel, dodaje 1—2 cm^3 wody, 7 gr. Na_2O_2 i ogrzewa w ciągu 20 minut aż do stopienia masy. Po wystygnięciu stopu dodaje się 100 cm^3 wody i ogrzewa w ciągu pół godziny w celu rozłożenia nadtlenku sodowego. Roztwór wlewa się do kolbki Erlenmeyera o pojemności 400 cm^3 i rozcieńcza wodą go-

---

[1]) Bioch. Z. 9, 307 (1908).
[2]) Journ. of biol. Ch. 8, 402 (1910).
[3]) Z. f. physiol. Ch. 38, 564 (1903).
[4]) Journ. of biol. Ch. 1, 131 (1906).

rącą do 250 cm^3; następnie dodaje się stężonego kwasu solnego, ogrzewa do wrzenia w celu rozpuszczenia utworzonego tlenku niklowego. Płyn powinien być wówczas zupełnie klarowny. Istnienie zmętnienia dowodziłoby, że użyto przy drugim stopie zbyt dużo wody lub za mało nadtlenku sodowego. Do klarownego roztworu dodaje się wreszcie 5 cm^3 rozcieńczonego alkoholu (1 część alkoholu + 4 części wody) i gotuje w ciągu kilku minut w celu usunięcia ostatnich śladów chloru, które wytwarzają się przy zakwaszeniu. Wrzący roztwór strąca się chlorkiem barowym i oznacza wagę siarczanu barowego w zwykły sposób.

β) Kwas tiosiarczany $H_2S_2O_3$.

Mocze ludzkie nie zawierają tego kwasu, natomiast w moczu psa udało się Salkowskiemu[1]) stwierdzić jego obecność w sposób następujący: 100 cm^3 moczu destyluje się z dodatkiem 10 cm^3 kwasu solnego ($d = 1{\cdot}12$) w aparacie destylacyjnym, zaopatrzonym w długą chłodnicę. Kwas tiosiarczany rozkłada się przytem na siarkę i kwas siarkawy, a siarka osadza się w wewnętrznej rurze chłodnicy w górnej jej części w postaci żółto-białego nalotu. W destylacie można dodatkowo stwierdzić obecność kwasu siarkawego na mocy własności jego redukcyjnych. Sublimat przemienia się pod jego wpływem w kalomel, chlorek żelazowy na żelazawy, nadmanganian potasu się odbarwia.

γ) Siarczany moczu.

Siarczany występują w moczu w dwu postaciach: albo jako siarczany zwykłe, nieorganiczne, albo też jako sprzężone siarczany t. j. estry ciał fenolowych. Siarka w tych dwu grupach ciał zawarta stanowi przeważającą część siarki moczu wogóle. Poza nią występują małe ilości t. zw. siarki obojętnej, wchodzącej w skład ciał organicznych i rodanków. Znajomość ogólnej ilości siarki zawartej w siarczanach z jednej strony i całego zasobu siarki w moczu z drugiej strony, pozwala obliczyć ilość siarki t. zw. obojętnej.

---

[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. **39**, 213.

a) Oznaczanie ogólnej ilości siarki w siarczanach. Ilościowe oznaczenie kwasu siarkowego, znajdującego się w estrach, polega na hydrolizie tych ciał pod wpływem kwasów mineralnych i strąceniu utworzonego kwasu siarkowego chlorkiem barowym. Zgodnie z tem Salkowski[1]) postępuje tak: 100 cm^3 moczu ogrzewa się z 10 cm^3 stężonego kwasu solnego ($d = 1{\cdot}12$) w ciągu 15 minut do wrzenia, płyn zadaje się następnie odpowiednią ilością wrzącego chlorku barowego i stawia na kąpieli wodnej. Z chwilą gdy osad opadnie w zupełności na dno, przystępuje się do sączenia wydzielonego siarczanu barowego, który zawiera oczywiście H_2SO_4 pochodzący z estrów, jak również z siarczanów nieorganicznych.

b) Oznaczanie kwasu siarkowego organicznie związanego. 125 cm^3 moczu zadaje się 125 cm^3 mieszaniny, złożonej z dwu części nasyconego roztworu wodzianu barowego i 1 części nasyconego chlorku barowego. Po wymieszaniu płynu sączy się przez suchy sączek. 200 cm^3 klarownego przesączu, pozbawionego w ten sposób siarczanów zwykłych, zakwasza się słabo kwasem solnym, a następnie zadaje się jeszcze 20 cm. kwasu solnego i gotuje w ciągu $^1/_2$ godziny. Pod wpływem HCl estrowe połączenia kwasu siarkowego ulegają rozłożeniu, a siarczan barowy wydzieleniu. Zbiera się go na sączku i w zwykły sposób waży.

Różnica pomiędzy H_2SO_4 w ten sposób oznaczonym a ogólną ilością H_2SO_4 daje wreszcie ilość kwasu siarkowego t. zw. nieorganicznego.

δ) Kwas rodanowy HCNS.

Mocz zawiera tylko małe ilości rodanków. Wykryć je można w sposób następujący: 100 cm^3 moczu zadaje się wodą barową, skutkiem czego strąca się siarczany i fosforany, a przesącz odparowywa do gęstości syropu, który ekstrahuje się alkoholem, alkohol usuwa przez parowanie, pozostałość rozpuszcza w wodzie, wodny roztwór odbarwia małą ilością węgla kostnego, sączy, zakwasza kwasem solnym i dodaje chlorku

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **10**, 359 (1886).

żelazowego. Na skutek obecności rodanków płyn zabarwi się na krwisto-czerwono [1]).

Ilościowo oznacza się kwas rodanowy metodą Ruppa, Schieda i Thiela [2]). Metoda polega na tem, że roztwory rodanków, zadane dwuwęglanem sodowym, odbarwiają jodowe roztwory, przemieniając jod w jodek cyjanowy:

$$CNSK + 4I_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HI + KI + CNI.$$

Przy zakwaszeniu płynu jodki wydzielają jodowodór wolny, który reaguje z jodkiem cyjanowym, wytwarzając jod i kwas pruski:

$$CNI + HI = CNH + I_2.$$

Całokształt reakcyj oddaje się zatem zapomocą równania następującego:

$$CNSK + 3I_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 5HI + KI + CNH,$$

czyli na jedną gramową cząsteczkę rodanku przypadają trzy gramowe cząsteczki jodu.

Do wykonania oznaczenia potrzebne są następujące odczynniki: 1) rozcieńczony kwas azotowy: 1:100, 2) 3%-wy roztwór azotanu srebrowego, 3) ziemia okrzemkowa przemyta rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, 4) czysty dwuwęglan sodowy, 5) jodek potasowy, 6) $^1/_{10}$ *n* roztwór jodowy, 7) $^1/_{10}$ *n* roztwór tiosiarczanu sodowego, 8) 10%-wy kwas solny, 9) 2%-wy roztwór skrobi.

Wykonanie oznaczenia jest następujące: klarowny mocz (50—100 cm^3). w razie potrzeby uwolniony od białka, zakwasza się kwasem azotowym i zadaje nadmiarem roztworu azotanu srebrowego. W celu spowodowania wydzielenia się osadu w możliwie rozdrobnionym stanie dodaje się nieco ziemi okrzemkowej. Następnie ogrzewa się całość w ciągu 10 minut na kąpieli wodnej. Po przekonaniu się, iż nowa porcja azotanu srebrowego nie powoduje powstawania dalszego osadu, sączy się pod ciśnieniem. Osad przemywa się wodą zakwaszoną kwasem azotowym i umieszcza wraz z filtrem w naczyniu zaopatrzonem w dobre zamknięcie, o pojemności 1 litra, poczem dodaje

---

[1]) Gescheidlen, Archiv f. d. ges. Physiol. 14, 401 (1877).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 35, 2766 (1902).

się 3 gr. dwuwęglanu sodowego, dalej 3 gr. jodku potasowego i kłóci, ewent. też rozdrabnia papier sączka pręcikiem szklannym. Wreszcie dodaje się $^{1}/_{10}$ *n* roztworu jodu w nadmiarze i pozostawia całość w spokoju na przeciąg 4 godzin w ciemności. Następnie zakwasza się 10%-wym kwasem solnym bardzo ostrożnie i miareczkuje $^{1}/_{16}$ roztworem tiosiarczanu sodowego. Obliczenie rezulatu jest proste. Ponieważ (por. wyżej) 3 cząsteczki jodu, albo 6 atomów gramowych odpowiada jednej cząsteczce gram. rodanowodoru, więc 60 cm³ $^{1}/_{10}$ *n* roztworu jodu odpowiada 59·08 mg. HCNS. Jeżeli przy miareczkowaniu użyto *a* cm³ jodu, to ilość HCNS wynika z równania

$$\frac{59{\cdot}08}{60} \, . \, a = 0{\cdot}9877 \, . \, a \text{ mg. kwasu rodanowego.}$$

ε) Siarkowodór H_2S.

Siarkowodór może pojawić się w moczu w przypadkach gnicia ciał białkowych w jelicie cienkiem. Najczęściej jednak wytwarza się siarkowodór dopiero w starszych moczach na skutek gnicia ciał białkowych lub innych ciał zawierających siarkę.

Obecność siarkowodoru w moczu zdradza się charakterystycznym zapachem i zdolnością czernienia papierków nasyconych octanem ołowiawym i zwilżonych rozcieńczonym amonjakiem. W razie obecności tylko małych ilości siarkowodoru należy wydzielenie jego z moczu ułatwić ogrzewaniem.

Bardzo wrażliwym odczynnikiem na siarkowodór jest niesym. dwumetylo p-fenilenodwuamin. Kilka ziarenek tego aminu rozpuszcza się w 2—3 cm³ wody, dodaje kilka kropli stężonego kwasu siarkowego i 1—2 kropli rozcieńczonego roztworu chlorku żelazowego. Odczynnik ten umieszczony ostrożnie na moczu spowoduje w razie obecności siarkowodoru błękitny pierścień. Ilościowo oznacza się siarkowodór w sposób następujący: 1000 cm³ moczu umieszcza się w kolbie zaopatrzonej korkiem o dwu otworach. Przez jeden otwór wprowadza się rurkę szklanną prawie na dno kolby, a przez drugi krótszą rurkę; obie rurki łączy się z płóczkami, zaopatrzonemi w rozcieńczony roztwór wodzianu sodowego. Aparat łączy się z pompką wodną i przeciąga strumień powietrza, który po oczyszczeniu się w pierwszej płóczce

porywa z moczu siarkowodór i wprowadza do drugiej płóczki, w której H_2S ulega zaabsorbowaniu. Podczas tej operacji należy mocz ogrzewać na kąpieli wodnej do 60°. Następnie zaprawia się płyn alkaliczny, zawierający siarczek sodowy, nadmiarem amonjakalnej wody utlenionej, ogrzewa powoli do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze aż do zupełnego rozłożenia wody utlenionej; następnie zakwasza się kwasem solnym i strąca utworzony kwas siarkowy chlorkiem barowym, jako siarczan barowy.

5. Fosforowe związki moczu.

Rozróżniamy fosforany nieorganiczne i organiczne. Fosfor zawarty w tych ostatnich stanowi około 1% ogólnej ilości fosforu[1]). Stosunek zaś ogólnej ilości fosforu do azotu P:N=1:37·9.

a) Miareczkowe oznaczenie kwasu fosforowego odbywa się zapomocą octanu lub azotanu uranilowego, wskaźnikiem przytem jest żelazocyjanek potasowy.

Roztwór uranowy przygotowuje się, rozpuszczając w litrze wody 35·461 gr. azotanu uranilowego. Miano tego płynu musi być od czasu do czasu kontrolowane, gdyż płyn z biegiem czasu wydziela osad, a zatem zmienia koncentrację. Do oznaczenia miana używa się roztworu 12 gr. fosforanu sodowego Na_2HPO_4 w 1000 cm^3 wody; w 50 cm^3 oznacza się ściśle zawartość fosforanu przez odparowanie w ważonej miseczce porcelanowej; pozostałość praży się do stałej wagi, przyczem powstaje pyrofosforan $Na_4P_2O_7$. Ilość fosforanu w 50 cm^3 ma wynosić 0·1873 gr.; gdyby okazała się większą, należy płyn rozcieńczyć. 50 cm^3 tego roztworu fosforanu powinno odpowiadać o ile możności dokładnie 20 cm^3 roztworu azotanu uranilowego.

Miareczkowanie moczu odbywa się w sposób następujący: 50 cm^3 moczu zadaje się 10 cm^3 roztworu zawierającego w litrze 30 gr. octowego kwasu lodowego i 100 gr. octanu sodowego, zagotowuje do wrzenia i wlewa z biurety tak długo roztworu azotanu uranilowego, jak powstaje widoczny osad; koniec reakcji rozpoznaje się metodą kroplowania, t. j. kroplę miareczkowanego płynu umieszcza się na płytce porcelanowej i do-

[1]) Lepine, Emonyet i Aubert, C. r. **1884**, 238.

daje kroplę roztworu 10%-go żelazocyjanku potasowego. W razie obecności nadmiaru soli uranilowej kropla zabarwi się na czerwono.

W podobny sposób oznacza się miano azotanu uranilowego. 50 cm³ roztworu fosforanu (por. wyżej) zadaje się 5—10 cm³ roztworu octanu sodowego, ogrzewa do wrzenia i dopuszcza z biurety roztwór azotanu uranilowego, badając postęp reakcji żelazocyjankiem potasowym. Jeżeli 20 cm³ roztworu azotanu uranilowego odpowiada dokładnie 50 cm³ powyższego roztworu fosforanu sodowego, wówczas 1 cm³ roztworu uranu = 0·005 gr. P_2O_5. W przeciwnym razie należy liczyć się z odpowiednią korekturą.

b) M e t o d a L i e b e r m a n n a[1]). 20 cm³ moczu miesza się z $^1/_{10}$ objętości 10%-go roztworu węglanu amonowego i strąca 7—8 cm³ mieszanki magnezowej. Następnie dolewa się $^1/_3$ objętości amonjaku ($d = 0{\cdot}96$) i pozostawia płyn w spokoju na 12 godzin. Płyn ponad osadem będący przelewa się przez sączek, osad w szklance przemywa kilkakrotnie, dekantując roztworem $2^1/_2$%-wym amonjaku, który na 200 cm³ zawiera 5 cm³ powyższego roztworu węglanu amonowego, wreszcie spłókuje osad na sączek i przemywa dalej tak długo, jak próbka przesączu daje jeszcze po zakwaszeniu kwasem octowym zmętnienie z azotanem srebrowym, poczem rozpuszcza się osad w $2^1/_2$ *n* kwasie azotowym. Do uzyskanego roztworu dodaje się dokładnie 5 cm³ normalnego roztworu azotanu srebrowego, przyczem płyn powinien okazać zaledwie widzialną opalescencję i zobojętnia płyn amonjakiem w ten sposób, ażeby mała część powstającego osadu pozostała nierozpuszczoną, następnie dodaje się ostrożnie kroplami amonjaku, śledząc postęp neutralizacji wrażliwym papierkiem lakmusowym. Obojętny płyn przelewa się do kolbki miarowej o pojemności 200 cm³ i dolewa wody destylowanej do znaku miarowego. Po wymieszaniu płynu sączy się przez sączek papierowy, a 100 cm³ klarownego przesączu zakwasza się kwasem azotowym (około 5 cm³ *n* HNO_3), dodaje 2 cm³ roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i miareczkuje $\frac{n}{10}$ rodankiem potasowym. Jeżeli zużyło się *a* cm³ roztworu rodanowego, wówczas kwas fosforowy (P_2O_5) wyraża się w mili-

---

[1]) Bioch. Z. **18**, 45 (1909).

gramach: 2·367 (50—2a). Zapomocą tego wzoru otrzymuje się dokładne wyniki, gdy mocz zawiera 10—80 mg P_2O_5; jeżeli zawartość P_2O_5 wynosi 90 mg, wówczas wartość znalezioną powyższym wzorem należy powiększyć o $^1/_2$ mg.

Jeżeli chodzi o oznaczenie organicznie związanego kwasu fosforowego obok nieorganicznego, wówczas spala się pewną ilość moczu saletrą i węglanem potasowym i oznacza w otrzymanej masie ogólną ilość kwasu fosforowego.

W drugiej porcji moczu strąca się amonjakalnym roztworem chlorku wapniowego fosforany nieorganiczne. W przesączu zaś odparowanym oznacza się kwas fosforowy organicznie związany, spalając suchą pozostałość przesączu saletrą i węglanem potasowym i oznaczając kwas fosforowy wagowo.

6. Oznaczenie sodu i potasu moczu.

Przy pożywieniu mieszanem człowiek wydziela w ciągu 24 godzin 3·2 gr. K_2O a 5·23 gr. Na_2O, stosunek zatem $Na_2O : K_2O = 1·5$. Mocz osesków zawiera więcej soli potasowych niż sodowych, albowiem mleko zawiera pierwszych więcej. Natura zatem pożywienia ma wpływ na ilościowy stosunek obu metali.

a) Oznaczenie potasu i sodu w moczu według Lehmanna[1]). 50—100 cm^3 moczu zadaje się 3—4 gr. siarczanu amonowego i odparowywa w miseczce platynowej do sucha, a następnie praży pozostałość. Gdyby uzyskany popiół miał barwę szarą, polewa się go stężonym kwasem siarkowym, odparowywa ten ostatni, ogrzewając ostrożnie tylko jeden bok miseczki i wreszcie słabo przepala. Popiół otrzymany rozpuszcza się w gorącym rozcieńczonym kwasie solnym, sączy, przesącz ogrzewa do wrzenia i strąca mieszaniną wody barowej i chlorku barowego w celu wydzielenia magnezu i siarczanów, sączy i strąca amonjakiem i węglanem amonowym, sączy ponownie, odparowywa przesącz w miseczce platynowej ważonej, usuwa sole amonowe przez prażenie i waży ponownie. Otrzymuje się w ten sposób wagę chlorku potasowego i chlorku sodowego.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 8, 508 (1884).

b) Metoda Hurtleya i Ortona[1]. 50—100 cm^3 moczu odparowywa się w miseczce platynowej i dodaje 5—10 cm^3 kwasu siarkowego dymiącego, zawierającego około 30% SO_3. Miseczkę przykrywa się szkiełkiem zegarkowem i ogrzewa maleńkim płomykiem. Gdy minie burzenie się płynu, powiększa się nieco płomyk i ogrzewa dalej, dopóki płyn nie odbarwi się w zupełności. Wówczas usuwa się szkiełko i ogrzewa z jednego boku miseczkę coraz silniej w celu wyparowania w zupełności kwasu siarkowego i przemienienia dwusiarczanów w siarczany. Otrzymaną pozostałość rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, dodaje około 10 cm^3 wrzącego nasyconego roztworu siarczanu amonowego i amonjaku. Po kilku godzinach odsącza się osad i przemywa rozcieńczonym amonjakiem. Przesącz odparowywa się w miseczce platynowej i praży pozostałość; tę ostatnią ogrzewa się następnie z kwasem azotowym stężonym w celu przemienienia metafosforanów w ortofosforany, odparowuje w zupełności kwas azotowy, rozpuszcza w wodzie, zakwasza kilku kroplami kwasu azotowego rozcieńczonego i dodaje 25—40 cm^3 10%-go roztworu azotanu srebrowego i wreszcie dodaje wodzianu barowego do odczynu słabo alkalicznego. Teraz się sączy, a z przesączu usuwa nadmiar srebra przez strącenie kwasem solnym, przesącz od AgC odparowywa do sucha, praży w celu usunięcia soli amonowych, rozpuszcza w wodzie i strąca w temp. wrzenia amonjakiem i węglanem amonowym. Przesącz, zawierający potas i sód w postaci azotanów, odparowywa się w miseczce porcelanowej kilkakrotnie z kwasem solnym w celu przemienienia azotanów w chlorki i praży w celu wypędzenia soli amonowych. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie, sączy do ważonej miseczki platynowej, odparowywa do sucha i słabo praży. Po zważeniu otrzymujemy wagę chlorku sodowego i chlorku potasowego. Uzyskane chlorki rozpuszcza się w wodzie w kolbce o pojemności 100 cm^3 i uzupełnia wodą do znaku. W 50 cm^3 tego roztworu oznacza się chlor, miareczkując azotanem srebrowym w obecności chromianu sodowego. Rezultat oblicza się jak następuje: $A = X + Y$, gdzie A oznacza sumę chlorków, X chlorek potasowy, a Y chlorek sodowy; dalej mamy

[1]) Journ. of Physiol. 30, 10.

$$\frac{35{\cdot}5\ X}{75{\cdot}5} + \frac{35{\cdot}5\ Y}{58{\cdot}5} = B\,.\,0{\cdot}003555,$$

gdzie B oznacza ilość spotrzebowanych cm^3 $^1/_{10}$ n $AgNO_3$, skąd $X = 0{\cdot}027239\ B - 3{\cdot}656\ A$.

c) Oznaczenie potasu w moczu metodą Autenrietha i Bernheima[1]). Metoda polega na strąceniu potasu w postaci trudno rozpuszczalnego azotynu kobalto-potasowego, względnie nadchloranu potasowego. Odczynnik kobaltowy przygotowuje się w sposób następujący: 30 gr. krystalicznego azotanu kobaltu rozpuszcza się w 60 cm^3 wody i dodaje 100 cm^3 roztworu, zawierającego 50 gr. azotynu sodowego i 10 cm^3 kwasu octowego lodowego. Po kilku sekundach da się zauważyć wydzielenie tlenków azotowych. Ponieważ handlowy azotyn sodowy zawiera stale nieco soli potasowych, więc odczynnik wydziela nieco osadu, od którego należy odsączyć. Odczynnik trzyma się bez zmiany w ciągu trzech tygodni.

50 cm^3 sączonego moczu zadaje się 6—10 cm^3 powyższego odczynnika i pozostawia przez 8 godzin w spokoju, odsącza żółty osad na małym sączku, przemywa 40—60 cm^3 zimnej wody, zawierającej nieco odczynnika kobaltowego, i suszy w temp. 110—120°. Osad przesypuje się możliwie ilościowo do płaskiej miseczki porcelanowej, spopiela sączek w tyglu platynowym, wyciąga popiół gorącą wodą, sączy i wlewa przesącz do miseczki zawierającej osad. Następnie dodaje się kroplami 10 cm^3 25%-go kwasu solnego i ogrzewa słabo na kąpieli wodnej. Osad rozpuszcza się przytem z zabarwieniem ciemno-błękitnem. Dodawanie kwasu solnego i późniejsze ogrzewanie należy wykonać bardzo ostrożnie, aby nie było strat na skutek pryskania płynu. Błękitny płyn odparowywa się na kąpieli wodnej, dodaje nieco wody i 10 cm^3 18%-go kwasu nadchlorowego, dobrze miesza i odparowywa się aż do pojawienia się białych dymów kwasu nadchlorowego; pozostałość powinna przedstawiać sypki proszek. Teraz dodaje się 10 cm^3 90%-go alkoholu, zawierającego 0·2% kwasu nadchlorowego, miesza dobrze, przyczem nadchlorany kobaltu i sodu ulegają rozpuszczeniu, podczas gdy $KClO_4$ pozostaje w stanie nierozpuszczalnym.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **37**, 29 (1903).

Zbiera się go na tyglu Goocha, przemywa małą ilością alkoholu, zawierającego nadchlorowy kwas, a następnie mieszaniną równych części alkoholu i eteru tak długo, dopóki próba przesączu nie da przy odparowaniu żadnej pozostałości. Tygiel wraz z $KClO_4$ suszy się wreszcie do stałej wagi w temp. 120—130°. Mnożąc wagę $KClO_4$ przez 0·28248 otrzymuje się wagę potasu.

7. Żelazowe związki moczu.

Żelaza zawierają mocze tylko bardzo małe ilości i to w dwu postaciach: jako wolne jony żelaza i w postaci organometalicznych związków. Ilość żelaza wydzielana w moczu nie przekracza na dobę 1 mg. W moczach anormalnych, mianowicie w chorobach krwi, ilość żelaza w moczu powiększa się.

a) Oznaczenie żelaza w moczu według Gottlieba[1]). Całą ilość moczu z doby odparowuje się w miseczce platynowej do sucha i przepala w piecu muflowym. Popiół ekstrahuje się wodą, a pozostałość rozpuszcza w kwasie solnym; roztwór zawierać będzie oprócz żelaza fosforany. Dodaje się kilka kropli 1%-go roztworu chlorku cynkowego, a następnie strąca żelazo w postaci błękitu pruskiego przez dodanie żelazocyjanku potasowego w małym nadmiarze. Błękit pruski sączy się źle z powodu wielkiego rozdrobnienia: trudność te usuwa się przez dodanie soli cynkowej, która daje grubokłaczkowaty żelazocyjanek cynku, działający wraz z papierem sączka jako masa sącząca. Nadmiar żelazocyjanku potasowego strąca się przed sączeniem w każdym razie, dodając chlorku cynkowego tak długo, jak tenże powoduje powstawanie osadu. Odsączony błękit pruski wraz z żelazocyjankiem cynku, przemywa się zakwaszoną wodą i rozkłada na sączku 2%-wym gorącym ługiem potasowym i przemywa naprzód gorącą wodą, a potem zimną. Na sączku pozostaje wodorotlenek żelazowy z małą ilością wodorotlenku cynkowego; rozpuszcza się go w kwasie solnym, strąca amonjakiem i sączy. Proceder ten powtarza się trzykrotnie w celu usunięcia śladów cynku. Ostatecznie uzyskany wodorotlenek żelazowy przepala się w tygielku porcela-

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 140.

nowym i waży Fe_2O_3. Ilość żelaza otrzymuje się, mnożąc wagę Fe_2O_3 przez spółczynnik 0·6996.

b) Oznaczenie żelaza w moczu według Socina[1]). Mocz alkalizuje się węglanem sodowym, odparowywa do sucha w miseczce platynowej i ogrzewa do ciemnej czerwoności. Zwęgloną masę ekstrahuje się gorącą wodą, a pozostały węgiel przepala dalej, aż do uzyskania białej pozostałości. Tę ostatnią rozpuszcza się w kwasie solnym i odparowywa wraz z wodnym wyciągiem do suchości. Pozostałość zwilża się stężonym kwasem solnym, dodaje gorącej wody i odsącza wydzielony kwas krzemowy. Przesącz zadaje się amonjakiem do odczynu obojętnego i strąca po ochłodzeniu się płynu zapomocą octanu amonowego fosforan żelazowy. Po 12 godzinach zbiera się osad na sączku, przemywa zimną wodą, suszy, spala naprzód filter w tygielku porcelanowym, dodaje osad, praży i waży. Po zważeniu rozpuszcza się fosforan żelazowy w rozcieńczonym kwasie solnym, odparowywa większość HCl, pozostałość rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie siarkowym, płyn umieszcza w kolbce z wentylem Bunsena, dodaje parę kawałków granulowanego cynku i ogrzewa. Żelazowe sole przemieniają się przytem w żelazawe, które następnie miareczkuje się nadmanganianem potasowym.

8. Wapń i magnez moczu

oznacza się zwykłemi metodami analitycznemi, z uwzględnieniem okoliczności, że mocz zawiera zawsze kwas fosforowy, który należy przedtem usunąć.

VIII. Przypadkowe składniki moczu.

Mocze mogą zawierać różne przypadkowe składniki, pochodzące z podawanych lekarstw. Należą one zarówno do grupy ciał organicznych jak nieorganicznych. W lecznictwie orjentowanie się co do sprawności wydzielniczej ustroju w odniesieniu do niektórych leków, jak n. p. rtęci, ma pierwszorzędne znaczenie.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **15**, 93 (1891).

A) Przypadkowe organiczne składniki moczu.

1. Chloroform $CHCl_3$.

Chloroform może zjawić się w moczach po długotrwałych narkozach, a także po injekcjach. Zwykle tylko bardzo nieznaczna ilość chloroformu zjawia się w postaci niezmienionej; główna część ulega rozkładowi, a chlor w nim zawarty powoduje powiększenie chlorków moczu.

Wyosobnienie chloroformu uskutecznia się przez destylację. W tym celu ogrzewa się mocz na kąpieli wodnej do 70° i przepuszcza strumień bezwodnika węglowego. Destylat zbiera się w dobrze chłodzonym odbieralniku, zaopatrzonym w niewielką ilość alkoholu.

Przekrop bada się następnie na zdolność dawania odczynu karbylaminowego. Dodaje się mianowicie kilka kropli aniliny i alkoholowego roztworu wodzianu sodowego i ogrzewa; w razie obecności chloroformu powstaje feniloizonitryl o bardzo przykrym zapachu:

$$CHCl_3 + 3NaOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5 . N : C + 3NaCl + 3H_2O.$$

2 Sulfonal $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2 . C_2H_5 \\ SO_2 . C_2H_5 \end{matrix} = C_7H_{16}O_4S_2$.

Większość sulfonalu wprowadzonego do ustroju przemienia się w kwas etylosulfonowy $C_2H_5SO_3H$, który zjawia się w moczu [1]). Mała część sulfonalu przechodzi do moczu bez zmiany.

Wykrycie sulfonalu w moczu musi być poprzedzone jego wyosobnieniem. Morro[2]) poleca zgęścić mocz z doby do 100 cm³ i wykłócić 6-krotnie 2—3 objętościami eteru. Emulgowaniu się moczu przeciwdziała dodatek małej ilości alkoholu. Połączone wyciągi eterowe oddestylowuje się, pozostałość odparowywa na kąpieli wodnej do suchości i ekstrahuje 15—20 cm³ 10%-go ługu sodowego. Roztwór ten odparowywa się ponownie do sucha, pozostałość rozpuszcza w 20—40 cm³ wody i roztwór wykłóca znów sześciokrotnie eterem. Połączone eks-

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **17**, 1 (1893).
[2]) Deutsche med. Wochenschr. **20**, 672 (1894).

trakty eterowe sączy się po 24 godzinach przez suchy sączek, a eter odparowywa. Sulfonal wydziela się wśród uzyskanej żywicowatej masy w postaci kryształów, które oczyszcza się przez krystalizację w wodzie. Czysty sulfonal topi się w temp. 125·5°. Przy ogrzewaniu z ciałami redukującemi, jak węgiel drzewny, proszek żelazowy lub pyrogalol, wydzielają się wstrętnie cuchnące gazy merkaptanowe. Przy stapianiu z cyjankiem potasowym powstaje obok merkaptanu rodanek potasowy, który daje po rozpuszczeniu w wodzie czerwone zabarwienie z chlorkiem żelazowym.

Te same reakcje dają zresztą także trional (dwuetylosulfon-metylo-etylo-metan p. t. 76°) i tetronal (dwuetylosulfon-dwuetylometan p. t. 86—89°).

3. Alkohol etylowy $C_2H_5 . OH$.

Nieco alkoholu można wykazać w moczu po spożyciu przez człowieka najmniej 50 cm³ alkoholu. Wykryć go można poddając mocz destylacji; destylat alkalizuje się i destyluje powtórnie. W pierwszych porcjach uzyskanego destylatu wykrywa się alkohol na mocy następujących reakcyj: część zadaje się kroplą chlorku benzoilu, dobrze kłóci i dodaje ługu sodowego w nadmiarze. Powstaje przytem ester etylowy kwasu benzoesowego $C_6H_5 . COOC_2H_5$, odznaczający się aromatycznym zapachem. Drugą część przekropu zakwasza się kwasem siarkowym, dodaje tyle dwuchromianu potasowego, aby płyn stał się żółtym i ogrzewa. W razie obecności alkoholu następuje redukcja kwasu chromowego i otrzymuje się płyn zielonkawy, zawierający siarczan chromowy.

Ilościowe oznaczenie alkoholu w moczu wykonywa się według Pringsheima[1]) w sposób następujący: z moczu oddestylowywa się pod zmniejszonem ciśnieniem w temp. 50—55° najmniej trzecią część. Rolę odbieralnika odgrywa epruwetka, zaopatrzona korkiem gumowym o dwu otworach; przez jeden otwór przechodzi rurka chłodnicy, a przez drugi rurka, łącząca aparat z pompką za pośrednictwem małej pionowej chłodnicy. Po ukończeniu destylacji wpuszcza się do aparatu powietrze i wylewa destylat do kolbki, zawierającej wystarczającą ilość

¹) Bioch. Z. **12**, 143 (1908).

$^1/_{20}$ n roztworu dwuchromianu potasowego, do którego dodano na każde 5 cm^3 — 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Następnie ogrzewa się zamkniętą kolbę w ciągu 1—1$^1/_2$ godziny na kąpieli wodnej i miareczkuje po oziębieniu nadmiar dwuchromianu potasowego roztworem $^1/_{20}$ n siarczanu amonowo-żelazawego. Barwa płynu przy miareczkowaniu zmienia się z żółtawo-zielonej na zieloną i otrzymuje potem odcień niebieskawy. Dalej miareczkowanie uskutecznia się, dodając roztworu żelazawego kroplami, a koniec reakcji poznaje się próbą kroplowania, umieszczając kroplę płynu na bibule i dodając kroplę 10%-go roztworu żelazicyjanku potasowego. Koniec reakcji wskaże błękitny kolor utworzonego błękitu pruskiego. 1 cm^3 alkoholu absolutnego odpowiada 0·226 cm^3 $^1/_{20}$ n dwuchromianu potasowego. Miano roztworu żelazawego należy codziennie kontrolować.

4. Wodzian chloralu $Cl_3 \cdot CH(OH)_2 = C_2H_3Cl_3O_2$.

Chloral zjawia się w moczu po dawkach wynoszących 4—6 gr. Większość chloralu ulega w ustroju redukcji na trójchloroalkohol etylowy, który łączy się z kwasem glikoronowym i zjawia się w moczu w postaci kwasu urochloralowego $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

Wyosobnienie kwasu urochloralowego uskutecznia się według Külza[1]) w ten sposób, iż mocz koncentruje się do syropu, zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym i ekstrahuje mieszaniną eteru i alkoholu kilkakrotnie. Z ekstraktów usuwa się alkohol i eter przez destylację, strąca pozostałość octanem ołowiawym, następnie octanem zasadowym ołowiu, sączy, rozkłada osad siarkowodorem, odsącza PbS i uwalnia płyn od nadmiaru H_2S przez ogrzewanie. Roztwór zobojętnia się wodzianem barowym, odparowywa do małej objętości i strąca bar dokładnie kwasem siarkowym. Przesącz od $BaSO_4$ koncentruje się do syropu i suszy w eksykatorze; po pewnym czasie wydziela się masa krystaliczna, którą ekstrahuje się eterem. Po odparowaniu eteru wydziela się krystaliczny kwas urochloralowy.

---

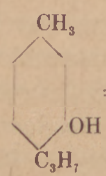
[1]) Archiv f. d. ges. Physiol. 33, 221 (1884).

Kwas urochloralowy tworzy bezbarwne, jedwabisto lśniące igiełki o p. t. 142°, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Redukuje roztwór Fehlinga i odczynnik Nylandera. Światło polaryzowane skręca w lewo. Przy ogrzewaniu z rozcieńczonemi kwasami rozkłada się na trójchloroalkohol etylowy i kwas glikoronowy. Wykrycie chloralu w moczu polega na jego lotności. Mocz zakwaszony i zadany małą ilością alkoholu daje destylat, który wytworzy karbylamin, podobnie jak chloroform. Z odczynnikiem Nesslera daje początkowo osad żółto-czerwony, który stopniowo staje się żółto-zielony.

5. Fenol (kwas karbolowy).

Fenol stosowany wewnętrznie lub zewnętrznie wydziela się częściowo w moczu w postaci estrów z kwasem siarkowym lub glikoronowym. Częściowo ulega przeobrażeniu w hydrochinon i pyrokatechinę. Mocze karbolowe, ciemne lub brunatno-zielonkawe, wydzielane zwłaszcza po zewnętrznem stosowaniu fenolu, zawierają barwniki o budowie nieznanej, prawdopodobnie produkty utlenienia hydrochinonu. Wykrycie i ilościowe oznaczenie fenolu opisano już na str. 299. Krezole (lizol) zachowują się analogicznie jak fenol, powodują one powiększenie estrowych połączeń kwasu siarkowego w moczu.

6. Tymol (1-metylo-3-hydroksy-4-propylobenzen)



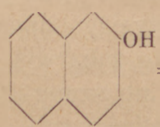
$= C_{10}H_{14}O$.

Tymol, podawany wewnętrznie, przekształca się w ustroju częściowo w tymohydrochinon, związany z kwasem siarkowym lub glikoronowym. Główna jednak część opuszcza organizm z kałem. Związek z kwasem glikoronowym wyosobnił Blum[1]) w postaci dwuchlorotymologlikoronowego kwasu $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$ w sposób następujący: do moczu dodaje się $^1/_3$ objętość stężonego kwasu solnego i tyleż rozcieńczonego podchlorynu sodo-

[1]) Z. f. physiol. Ch. **16**, 514 (1892).

wego. Wydzielające się po pewnym czasie kryształy przemywa się wodą, rozpuszcza w roztworze węglanu sodowego i wykłóca kilkakrotnie eterem. Z alkalicznego roztworu wypada po zakwaszeniu kwasem siarkowym dwuchlorotymologlikoronowy kwas w postaci igiełek o p. t. 125—126^0, nierozpuszczalnych w zimnej wodzie, łatwo rozpuszczalnych w alkoholu, eterze, benzenie i alkaljach. $[\alpha]_D = -66^0\ 11'$ w roztworze alkoholowym. Roztwór Fehlinga i amonjakalny roztwór srebrowy nie ulegają redukcji.

W celu wyosobnienia tymolu, związanego z kwasem siarkowym i glikoronowym, destyluje się mocz po zakwaszeniu kwasem solnym i wykłóca destylat eterem. Po odparowaniu eteru pozostaje tymol w postaci masy krystalicznej, w wodzie trudno rozpuszczalnej, o p. t. 50—51°. Roztwór tymolu w 50°/₀ KOH, ogrzany i zadany chloroformem, zabarwia się na fioletowo. Tymohydrochinon pozostaje w kolbie destylacyjnej. Ekstrahuje się go eterem, eterowy wyciąg oczyszcza ekstrakcją węglanem sodowym, a następnie odparowywa rozpuszczalnik. Tymohydrochinon krystalizuje się w igłach, w wodzie trudno, w alkoholu i eterze łatwo rozpuszczalnych, o p. t. 139°.

7. β-Naftol  $= C_{10}H_7\ OH$.

Po stosowaniu wewnętrznem lub zewnętrznem ilość estrów kwasu siarkowego znacznie się powiększa. Główna jednak ilość β-naftolu wydziela się, jak wykazali Nencki i Leśnik[1]), w postaci związku z kwasem glikoronowym. Te same pochodne zawiera mocz po spożywaniu przez ustrój naftolu, jak n. p. benzonaftolu.

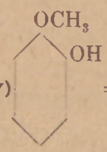
W celu wykrycia naftolu w moczu destyluje się 500—1000 cm³ moczu, zakwaszonego kwasem siarkowym. Z przekropu ekstrahuje się naftol eterem, eter odparowywa, a pozostałość krystalizuje w alkoholu. Ewentualne ciała barwne towarzyszące mu usuwa się przez działanie węgla kostnego. β-Naftol

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 1534 (1886).

krystalizuje się w alkoholu w postaci bezbarwnych blaszek o p. t. 122°, trudno rozpuszczalnych w zimnej wodzie.

Roztwór w KOH, zadany kilkoma kryształami chloralu, daje przy ogrzaniu zabarwienie zielono-błękitne. Z dwuazozwiązkami daje barwniki czerwone.

8. Gwajakol (eter metylowy pyrokatechiny) 

$= C_7H_8O_2$.

Gwajakol wolny, czy też w postaci estrów (węglanu gwajakolu, styrakolu, benzosolu) podawany, powiększa ilość estrów kwasu siarkowego w moczu. Część gwajakolu zjawia się w postaci estru glikoronowego. Według Eschle'a i Hensela[1]) w moczu odnajduje się 75—80% podanej ilości gwajakolu. Część gwajakolu przemienia się prawdopodobnie w pochodne pyrogalolowe i hydroksyhydrochinonowe i dzięki temu mocz zabarwia się z czasem na ciemno i redukuje amonjakalne roztwory srebrowe.

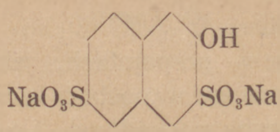
Gwajakol wykrywa się w destylacie moczu przez ekstrakcję eterem. Eterowy wyciąg odparowywa się, a pozostałość po rozpuszczeniu w wodzie zabarwia się pod wpływem chlorku żelazowego na błękitno lub szmaragdowo-zielono, zależnie od ilości dodanego chlorku żelazowego.

Ilościowo oznacza się gwajakol w moczu zapomocą metody Knappa i Sutera[2]). 500—600 cm^3 moczu zakwasza się kwasem solnym i destyluje w parze wodnej tak długo, dopóki przekrop nie wyniesie 3 litrów. Płyn zadaje się octanem sodowym i wlewa $^1/_{10}$ *n* roztwór p-nitrodwuazobenzenu, wskutek czego wytworzy się żółty barwnik azowy. Koniec reakcji poznaje się, gdy kropla płynu umieszczona na bibule zareaguje z kroplą *R* soli t. j. związkiem

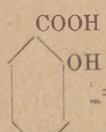
---

[1]) Hensel, Über Resorption und Ausscheidung des Guajacols und Kreosots bei Phthisikern, Królewiec 1894.

[2]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 50, 332 (1903).



na dowód, że dwuazozwiązek znajduje się w nadmiarze. 1 cm^3 $\frac{n}{10}$-p-nitrodwuazobenzenu odpowiada 0·0124 gr. gwajakolu.

9. Kwas salicylowy  $= C_7H_6O_3$.

Kwas salicylowy, podawany w postaci soli sodowej albo różnych preparatów salicylowych jak salol, kresalol, salipiryna, salofen, aspiryna, nowaspiryna, diplosal i t. d., albo stosowany zewnętrznie w maściach, zjawia się w moczu niezmieniony, a po części w związku z glikokolem jako kwas salicylurowy:

$$HO . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COOH.$$

Wyosobnienie tego ostatniego obok kwasu salicylowego uskutecznia się według Becka i Piccarda[1]) w ten sposób, że odparowany mocz ekstrahuje się alkoholem, sączy, ekstrakt odparowywa i wyciąga wodą zakwaszoną kwasem siarkowym; wyciąg kwaśny następnie ekstrahuje się eterem kilkakrotnie. Do roztworu eterowego przechodzą kwas salicylowy i salicylurowy; po odparowaniu eteru traktuje się każdy gram pozostałości mieszaniną 3 cm^3 alkoholu i 30 cm^3 benzenu, przyczem tylko kwas salicylowy ulega rozpuszczeniu. Kwas salicylurowy krystalizuje się następnie w benzenie; cienkie igiełki p. t. 160°, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, mniej w eterze, bardzo w wodzie zimnej [2]).

Obecność kwasu salicylowego wykrywa się na zasadzie fioletowego zabarwienia, które daje pod wpływem chlorku żelazowego.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 817 (1875).

[2]) Por. Bądzyński, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharm. **38**, 88 (1897).

10. Tanina.

Tanina zawarta w preparatach, jak tanigen lub tanalbina, zjawia się w moczu w postaci kwasu galusowego i innych bliżej niezbadanych pochodnych, łączących się z kwasem siarkowym na estry. Niezmienionej taniny dotychczas w moczu nie znaleziono. Sposób wykrywania kwasu galusowego opisano na str. 322.

11. Santonina.

Mocze po spożyciu santoniny mają zabarwienie żółte lub pomarańczowe, przy odczynie zaś alkalicznym czerwone. Budowy utworzonego barwnika dotychczas nie znamy. Niezmienionej santoniny dotychczas w moczu nie spostrzeżono, natomiast udało się Jafférnu[1]) wyosobnić z moczu psa karmionego santoniną hydroksysantoninę w ilości 5—6% skarmionej santoniny. W celu wyosobnienia tego produktu odparowuje się mocz na kąpieli wodnej, wyciąga pozostałość alkoholem, odparowuje alkohol i rozpuszcza w wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym. Roztwór ten wykłóca się kilkakrotnie eterem. Po odparowaniu eteru otrzymuje się hydroksysantoninę, którą oczyszcza się przez krystalizowanie we wrzącym alkoholu. Hydroksysantonina krystalizuje się w kryształach rombowych o p. t. 286°, trudno rozpuszczalnych w gorącej wodzie, alkoholu i chloroformie. Roztwory skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo. W alkaljach rozpuszcza się, dając sole kwasu α-hydroksysantoninowego.

Mocz santoninowy zdradza się już zabarwieniem; pod wpływem ługów zabarwia się na czerwono. Podobnie zachowują się mocze po użyciu środków przeczyszczających, zawierających pochodne antrachinonowe. Rozstrzygnięcie uzyskuje się według Hoppe-Seylera[2]) zapomocą alkoholu amylowego, który wyciąga z alkalicznego moczu tylko barwnik santoninowy.

12. Olej sandałowy.

Olejek drzewa sandałowego zawiera około 90% santalolu $C_{15}H_{26}O$, który ma również zastosowanie terapeutyczne pod nazwą

[1]) Z. f. physiol Ch. **22**, 538 (1896).
[2]) Berl. klin. Wochenschr. **1886**, 436.

gonorolu. W ustroju santalol ulega przemianie dość daleko idącej; z cząsteczki jego eliminuje się, zdaje się, grupa izoprenowa, a jednocześnie grupa metylowa ulega utlenieniu na karbonową. Pochodna ta łączy się wreszcie z kwasem glikoronowym [1]).

Mocz po użyciu oleju sandałowego skręca płaszczyznę polaryzowanego światła słabo na lewo, redukuje odczynnik Nylandera i zawiera t. zw. kwasy żywiczne, które wydzielają się z moczu pod wpływem kropli stężonego kwasu solnego w postaci zmętnienia. Zupełnie pewnego sposobu wykrycia pochodnych oleju sandałowego w moczu nie posiadamy. Według Karo [2]) mocz się destyluje po zakwaszeniu; destylujące się kwasy żywiczne mają zapach oleju sandałowego.

13. Balsam Copaiva.

Mocz kopaiwowy zabarwia się według Quinckego [3]) pod wpływem kwasu solnego na różowo, potem purpurowo-czerwono. Jednocześnie mocz mętnieje na skutek wydzielenia się kwasów żywicznych. Utworzony barwnik powoduje trzy smugi absorbcyjne: w pomarańczowej, zielonej i błękitnej części widma. Dodatek środków utleniających, jak chlorek wapna, jodyna, przyspiesza powstawanie barwnika. Stwierdzono, że zabarwienie to dają tylko takie gatunki balsamów, które same dają barwniki pod wpływem kwasów. Balsamy takie nowe farmakopeje jednak wykluczają z użycia. Balsamy nie dające z kwasami zabarwienia powodują mocze, które redukują odczynnik Nylandera, a pod wpływem kwasów mętnieją, wydzielając kwasy żywiczne o zapachu zbliżonym do użytych balsamów.

14. Związki antrachinonowe.

Szereg naturalnych środków przeczyszczających zawiera pochodne antrachinonowe, jak kwas chryzofanowy

$$C_{14}H_5O(CH_3)(OH)_2 \text{ i emodyny } C_{14}H_4O(CH_3)(OCH_3)(OH)_3$$

[1]) Hildebrandt, Z. f. physiol. Ch. 36, 441 (1902).
[2]) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 46, 242 (1901).
[3]) Tamże, 17, 273 (1883).

w części w postaci glikozydow. Środki te są: rheum, kaskara sagrada, liście senesowe, aloes. Mocz po użyciu tych środków zawiera wspomniane pochodne antrachinonowe albo w postaci wolnej, albo (prawdopodobnie) jako związki glikoronowe. Mocz zwykle jest wówczas zabarwiony na żółto lub zielonkawo-żółto, albo czerwono, jeżeli odczyn moczu jest alkaliczny. Sposób odróżnienia takich moczów od santoninowych podano na str. 508.

Analogicznie zachowuje się mocz po użyciu t. zw. purgatyny czyli dwuacetylopurpuryny

$$C_6H_4 . (CO)_2 . C_6H(OH)(OCOCH_3)_2.$$

15. Fenoloftalein $C_{20}H_{14}O_4$.

wchodzący w skład purgenu powoduje, iż mocz po użyciu tego środka zabarwia się przez KOH na czerwono i płyn się odbarwia pod wpływem strumienia CO_2

16. Piperazyn $NH\langle\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\rangle NH = C_4H_{10}N_2$.

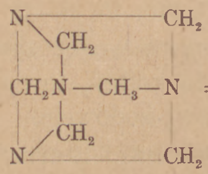
Piperazyn podany *per os* przechodzi w większej części bez zmiany do moczu. Część ulega wydzieleniu w ciągu kilku godzin po spożyciu, inna przebywa w ustroju czas dłuższy.

Wykrywanie piperazynu w moczu polega na zdolności jego strącania się zapomocą jodku bizmutowo-potasowego [1]. Mocz zadaje się ługiem sodowym w celu wydzielenia fosforanów wapniowców, a przesącz zakwasza kwasem solnym, ogrzewa do 40° i zadaje jodkiem bizmutowo-potasowym. Zwykle powstaje natychmiast osad, od którego się sączy, a w przesączu w razie obecności piperazynu wydzielają się z czasem (zwłaszcza pod wpływem tarcia naczynia pręcikiem szklannym) ciemno-czerwone kryształki.

---

[1]) Schmidt i Wichmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 3237 (1891).

17. Sześciometylenotetramin (urotropina)

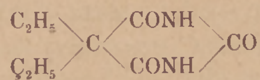

$= C_6H_{12}N_4$.

Według Nicolaiera[1]) urotropina wydziela się przez nerki stosunkowo prędko, część ulega w ustroju spaleniu. Wykrywa się urotropinę zapomocą wody bromowej, która z tym związkiem daje osad pomarańczowo-żółty, zawierający mieszaninę dwu- i trójbromku urotropiny. Bergell[2]) poleca następujący przepis: 500 cm^3 moczu alkalizuje się amonjakiem i zagęszcza w próżni w temp. 50—60° do konsystencji syropu. Pozostałość miesza się z 50 gr. bezwodnego siarczanu sodowego, suszy w eksykatorze nad kwasem siarkowym i ekstrahuje chloroformem. Pozostałość po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się w absolutnym alkoholu i nasyca gazem chlorowodorowym, na skutek czego ulega strąceniu chlorowodorek sześciometylenotetraminu. Wodny roztwór tego ciała daje z sublimatem, chlorkiem platynowym, z jodkiem bizmutowo-potasowym krystaliczne osady. Przy ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozkłada się urotropina na siarczan amonowy i aldehyd mrówkowy, który można następnie utożsamić zapomocą kilku reakcyj, n. p. kilka cm^3 destylatu zadaje się 0·05 gr. rezorcyny i równą objętością 50%-go ługu sodowego i ogrzewa do wrzenia. W razie obecności aldehydu mrówkowego pierwotna barwa żółta przemienia się w czerwoną. Inną próbę wykonywa się w sposób następujący: kilka kropli destylatu zadaje się kilkoma cm^3 mleka i taką samą ilością stężonego kwasu siarkowego ($d = 1{\cdot}82—1{\cdot}825$), który w 100 cm^3 zawiera 1 kroplę 5%-go roztworu chlorku żelazowego. W miejscu zetknięcia się płynów powstaje zabarwienie błękitno-fioletowe. Reakcję tę (Hehnera) dają tylko roztwory bardzo rozcieńczone aldehydu mrówkowego. Ilościową metodę oznaczenia urotropiny w moczu podał Schröter[3]). 100 cm^3 moczu zadaje się 10 cm^3

[1]) Z. f. klin. Medizin **38**, 350 (1899).
[2]) Deutsche med. Wochenschr. **1907**, 55.
[3]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **64**, 161 (1911).

25%-go kwasu octowego, a następnie 80—120 cm^3 roztworu sublimatu, nasyconego w temp. 30°. Po 6—12 godzinach odsącza się wydzielony osad i przemywa wodą, zawierającą nieco sublimatu. Osad spłókuje się do kolbki, zawierającej 10—15 cm^3 nasyconego roztworu chlorku sodowego, miesza dokładnie, ogrzewa w ciągu $^1/_4$ godziny na kąpieli wodnej i sączy po ochłodzeniu. Nie rozpuszczają się przytem związki kwasu moczowego i kreatyniny. Po ochłodzeniu strąca się rtęć w postaci tlenku przez dodanie 20%-go KOH, sączy i oznacza w przesączu azot metodą Kjeldahla. Ilość urotropiny otrzymuje się, mnożąc ilość spotrzebowanych cm^3 $^1/_{10}$ *n* kwasu przez spółczynnik 0·0035.

18. Weronal (kwas dwuetylobarbiturowy)

 $= C_8H_{12}O_3N_2$.

Weronal zjawia się w moczu wkrótce po zażyciu. Przy użyciu mniejszych dawek około 92% weronalu ulega wydzieleniu w moczu, w przypadku większych mniej.

Wyosobnienie weronalu z moczu wykonywa się według metody Molle'a i Kleista[1]). Całą ilość moczu z doby, a w każdym razie co najmniej 200 cm^3 strąca się octanem ołowiawym, a przesącz uwalnia od ołowiu siarkowodorem. Przesącz od PbS poddaje się działaniu strumienia powietrza w celu wypędzenia H_2S, odparowywa do małej objętości z węglem kostnym, sączy i nasyca płyn solą kuchenną. Roztwór ten ekstrahuje się kilkakrotnie eterem. Po oddestylowaniu eteru pozostaje weronal w postaci krystalicznej.

Weronal ma smak słabo gorzki, trudno rozpuszcza się w zimnej wodzie, łatwo w gorącej i w organicznych rozpuszczalnikach, a także w KOH i Na_2CO_3, z których to ostatnich roztworów kwasy strącają krystaliczny weronal. P. t. 191°. Niezbyt rozcieńczony roztwór weronalu w kwasie solnym daje z odczynnikiem Millona biały, galaretowaty osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

---

[1]) Archiv d. Pharmazie **1904**, 401.

19. Nitrobenzen  $= C_6H_5NO_2$.

Mocz osoby zatrutej nitrobenzenem ma zapach gorzkich migdałów, część nitrobenzenu bowiem może ulec wydzieleniu w stanie niezmienionym przez nerki. Inna część ulega jednocześnie utlenieniu i redukcji, dając para-aminofenol[1]), który wiąże się z kwasem glikoronowym. W celu wykrycia nitrobenzenu w moczu przemienia się go w anilinę. Mocz poddaje się destylacji w parze wodnej, a przekrop ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru pozostanie olej, który rozpuszcza się w alkoholu; dodaje się do niego kwasu solnego i pyłku cynkowego. Po $^1/_2$ godziny sączy się, alkalizuje przesącz i wykłóca utworzoną anilinę eterem. Po odparowaniu eteru rozpuszcza się w wodzie i wykonywa następujące reakcje: 1) z chlorkiem wapna lub podchlorynem sodowym anilina daje zabarwienie purpurowo-fioletowe; 2) trzaska żywiczna, zwilżona kwasem solnym, zabarwia się pod wpływem aniliny na żółto; 3) wodny roztwór aniliny, zadany stężonym kwasem siarkowym, zawierającym nieco dwuchromianu potasowego, zabarwia się w miejscu zetknięcia obu płynów na błękitno.

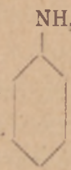
W celu wykrycia p-aminofenolu ogrzewa się 10—20 cm^3 moczu z 2 cm^3 stężonego kwasu solnego, po ochłodzeniu alkalizuje się i wyciąga aminofenol eterem. Po odparowaniu eteru rozpuszcza się pozostałość w rozcieńczonym kwasie solnym i wykonywa reakcje następujące: 1) rozczyn zadaje się 3—5 kroplami nasyconego roztworu fenolu i tyluż kroplami świeżo przygotowanego roztworu chlorku wapna. Płyn zabarwia się przytem wyraźnie na czerwono, a pod wpływem amonjaku na zielono lub błękitno, zależnie od tego, czy aminofenolu płyn zawierał dużo czy mało. Utworzony barwnik jest indofenolem:

$$C_6H_4(OH)NH_2 + O_2 + C_6H_5OH =$$
$$= HO\,.\,C_6H_4 - N = C_6H_4 = O + 2H_2O;$$

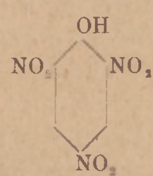
2) część roztworu zadaje się kilkoma kroplami roztworu azotynu sodowego i nieco roztworu α-naftolu. Po dodaniu amo-

[1]) E. Meyer, Z. f. physiol. Ch. 46, 497 (1905).

njaku powstanie czerwone zabarwienie, jeżeli aminofenol był obecny.

20. Anilina  $= C_6H_7N$.

Mocz zatrutych aniliną zawiera tylko mało wolnej aniliny; główna jej część przemienia się w p-aminofenol, który łączy się z kwasem siarkowym albo glikoronowym. Wykrycie aniliny w destylacie zalkalizowanego moczu, jak również p-aminofenolu opisano wyżej.

21. Kwas pikrynowy  $= C_6H_3N_3O_7$.

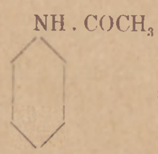
Kwas pikrynowy, podany *per os,* wydziela się w moczu w postaci niezmienionej. Wydzielanie odbywa się bardzo powoli. W pewnym przypadku zatrucia tem ciałem (wzięto 5·8 gr.) kwas pikrynowy znaleziono w moczu jeszcze po 17 dniach[1]). Według Walko[2]) część kwasu pikrynowego przemienia się w kwas pikraminowy $C_6H_2(OH)(NO_2)_2 . NH_2$.

Wykrywa się kwas pikrynowy w moczu w sposób następujący: mocz koncentruje się po zobojętnieniu, zakwasza kwasem siarkowym i wykłóca eterem. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu eteru rozpuszcza się w wodzie i zanurza w roztworze włókno wełny lub jedwabiu i bawełny. Po 24 godzinach wyjmuje się włókna i spłókuje wodą; w razie obecności kwasu pikrynowego wełna i jedwab ulegną zabarwieniu, bawełna zaś nie.

Inną część pozostałości rozpuszcza się w małej ilości amonjaku, dodaje nieco roztworu cyjanku potasowego i odparowuje

[1]) Karplus, Z. f. klin. Medizin 22, 210 (1893).
[2]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 46, 181 (1901).

na kąpieli wodnej. W razie obecności kwasu pikrynowego utworzy się czerwony barwnik, mianowicie sól potasowa kwasu izopurpurowego $C_8H_4KN_5O_6$, rozpuszczalna w wodzie z barwą czerwoną.

22. Acetyloanilid (antyfebryna)  $= C_8H_9ON.$

Lek ten, dziś już rzadko stosowany, ulega w ustroju utlenieniu; w moczu wydziela się w postaci estru siarkowego p-hydroksyacetyloanilidu, a po części jako p-aminofenol, który łączy się z kwasem glikoronowym. Mocz zawiera też przytem zwykle znaczną ilość urobiliny i posiada barwę czerwono-żółtą. Wyosobnienie estru kwasu siarkowego p-hydroksyacetyloanilidu:

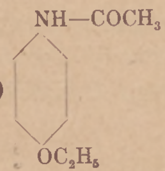
$$CH_3 . CO . NHC_6H_4 . O . SO_2 . OH$$

uskutecznia według się Mörnera[1]) w sposób następujący: mocz odparowywa się do gęstości syropu i ekstrahuje $90^0/_0$-wym alkoholem; ekstrakt zadaje się $^1/_2$ objętością eteru i stężonym roztworem alkoholowym kwasu szczawiowego. Utworzony osad odsącza się, przesącz neutralizuje węglanem potasowym i odparowuje. Pozostałość wyciąga się absolutnym alkoholem w celu rozpuszczenia mocznika i soli potasowej estru etylowego kwasu szczawiowego i wreszcie gorącym $96^0/_0$-wym alkoholem i sączy. Po ochłodzeniu przesączu otrzymuje się krystaliczną wydzielinę, przedstawiającą związek pomiędzy estrem siarkowym acetylo-p-aminofenolu i solą potasową estru etylowego kwasu szczawiowego. Traktując ten produkt mlekiem wapiennem, strącającem kwas szczawiowy, otrzymuje się trudno krystalizującą się sól potasową estru siarkowego acetylo-p-aminofenolu.

Dla celów klinicznych wystarcza mocz ogrzać z kwasami, wyosobnić aminofenol i wykonać reakcję indofenolową (por. nitrobenzen).

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **13**, 12 (1889).

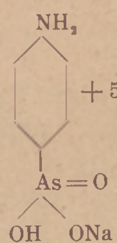
23. Fenacetyna (p-acetylofenetydyna)  $= C_{10}H_{13}O_2N$.

Fenacetyna nie wydziela się w moczu w postaci niezmienionej. Część przemienia się w ustroju w p-fenetydynę

$$C_2H_5O \,.\, C_6H_4 \,.\, NH_2,$$

a część w acetylo-p-aminofenol, który łączy się z kwasem glikoronowym i siarkowym.

Fenetydynę wykrywa się w moczu w ten sposób, że mocz zakwasza się kwasem solnym, dodaje nieco 1% $NaNO_2$, alkalicznego roztworu α-naftolu i ługu sodowego. Wytwarza się czerwony barwnik azowy, który pod wpływem kwasu solnego staje się fioletowy.

24. Atoksyl  $+ 5H_2O = C_6H_7O_3NAsNa + 5H_2O$.

Atoksyl zjawia się po wstrzykiwaniach w moczu w postaci niezmienionej i to już po 24 godzinach.

Przy wykrywaniu atoksylu dąży się do wykrycia arsenu (por. arsen w moczu) i aminowego związku, dającego się dwuazować. W tym ostatnim celu postępuje się według Blumenthala[1]) w sposób następujący: 10 cm^3 moczu zadaje się kilkoma kroplami stężonego kwasu solnego i silnie ochładza płyn. Następnie dodaje się 2—3 kropli 1%-go roztworu azotynu sodowego, kłóci dobrze i dodaje nieco alkalicznego roztworu rezorcyny. Płyn zabarwia się na pomarańczowo.

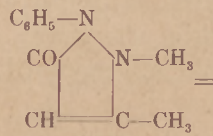
Salwarsan, zbliżony do atoksylu, wykrywa się według Abelina w sposób następujący: 7—8 cm^3 moczu zakwasza się kwasem solnym, ochładza i dodaje 3—5 kropli azotynu sodo-

---

[1]) Bioch. Z. **10**, 240 (1908).

wego. Kilka kropli tego płynu umieszcza się w alkalicznym roztworze rezorcyny; w razie obecności salwarsanu powstanie barwnik czerwony.

25. Antypiryna (fenilo-dwumetylo-pyrazolon)



$= C_{11}H_{12}ON_2$:

Antypiryna zjawia się po użyciu wewnętrznem częściowo w postaci niezmienionej w moczu, częściowo zapewne w postaci hydroksyantypiryny związanej z kwasem siarkowym.

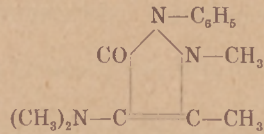
Antypirynę wyosabnia się z moczu w sposób następujący według przepisu Jonescu[1]): mocz odparowany do małej objętości zakwasza się kwasem siarkowym i zadaje jodkiem bizmutowo-potasowym, na skutek czego ulegają wydzieleniu zasady purynowe i antypiryna. Odsączony osad rozciera się z węglanem srebrowym, sączy, uwalnia przesącz od srebra przez działanie siarkowodoru, alkalizuje słabo i wykłóca chloroformem. Pozostałość otrzymaną po odparowaniu chloroformu krystalizuje się naprzód w wodzie, potem w benzenie. Czysta antypiryna topi się w 113° i daje następujące reakcje: roztwór taniny strąca antypirynę w postaci gęstego białego osadu. Roztwór antypiryny w rozcieńczonym kwasie octowym zabarwia się pod wpływem azotynu sodowego na zielono, a ze stężonych roztworów wydzielają się po pewnym czasie zielone kryształki nitrozoantypiryny $C_{11}H_{11}(NO)ON_2$. Pod wpływem chlorku żelazowego zabarwiają się roztwory antypiryny na ciemnoczerwono.

Dla celów klinicznych wystarcza mocz, zalkalizowany amonjakiem, wyekstrahować eterem lub chloroformem i badać wyciąg chlorkiem żelazowym. Przy ogrzewaniu czerwone zabarwienie nie znika w odróżnieniu od czerwonego zabarwienia, spowodowanego w analogicznych warunkach przez kwas acetylooctowy.

---

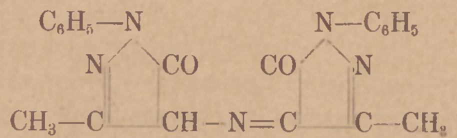
[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. **16**, 133 (1906).

26. Piramidon (4-dwumetyloamino-fenilo-dwumetylopyrazolon)



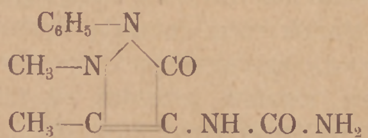
$= C_{13}H_{17}ON_3$.

Niezmienionego piramidonu w moczu nie znaleziono, natomiast niektóre jego produkty przemiany. Najczęściej spotykano barwnik czerwony, nadający moczowi zabarwienie czerwone, t. zw. kwas rubazonowy:



$= C_{20}H_{17}O_2N_5$.

Inny produkt przemiany piramidonu w ustroju to mocznik antypirylowy budowy:



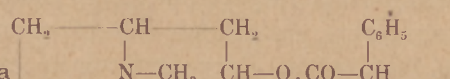
$= C_{12}H_{14}N_4O_2$.

Według Jaffégo[1]) mocz piramidonowy wykazuje własności następujące:

1) zakwaszony mocz, wykłócony estrem octowym, oddaje kwas rubazonowy, który po odparowaniu rozpuszczalnika i dodaniu kropli wody krystalizuje się w delikatnych igiełkach czerwonych, rozpuszczających się w amonjaku z barwą purpurowoczerwoną;

2) pod wpływem chlorku żelazowego powstaje nietrwałe zabarwienie fioletowe, wskazujące na obecność mocznika antypirylowego.

27. Atropina



$= C_{17}H_{23}O_3N$.

Po leczeniu atropinowem można wykryć w moczu niezmieniony alkaloid. Mocz alkalizuje się i wyciąga atropinę eterem.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 34, 2730 (1901); 35, 2891 (1902).

Wyciąg eterowy odwadnia się prażonym siarczanem sodowym i odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w wodzie słabo zakwaszonej. Część tego płynu bada się na oku ludzkiem lub kociem co do działania mydriatycznego. Z drugą częścią wykonywa się próbę Vitali'ego, mianowicie odparowuje w miseczce porcelanowej do sucha i dodaje kilka kropli dymiącego kwasu azotowego. Po odparowaniu kwasu azotowego dodaje się kilka kropli alkoholowego roztworu KOH, na skutek czego powstanie zabarwienie fioletowe.

28. Chinina $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Chinina wydziela się w moczu częściowo w postaci niezmienionej. Obecność jej daje się stwierdzić już po 15—30 minutach, a wydzielanie trwa kilka dni. Część chininy ulega w ustroju zupełnemu rozkładowi, w kale jej nie znaleziono.

W celu wykrycia chininy należy ją z moczu wyosobnić. Mocz zalkalizowany wytrawia się w tym celu eterem, a eterowy ekstrakt po odparowaniu rozpuszczalnika poddaje następującym próbom: 1) część rozpuszcza się w kwasie siarkowym rozcieńczonym; w razie obecności chininy płyn okaże fluorescencję błękitną i posiadać będzie smak gorzki; 2) roztwór zadany wodą chlorową lub bromową zabarwia się po zalkalizowaniu amonjakiem na szmaragdowo-zielono, a po dokładnem zobojętnieniu błękitno. Nadmiar kwasu powoduje powstanie zabarwienia czerwonego (jest to t. zw. reakcja tallejochinowa).

Ilościowe metody oznaczenia chininy podali Nishi[1]) i Schmitz. Pierwszą, grawimetryczną, wykonywa się jak następuje: 250 cm^3 moczu chininowego zadaje się 15—20%-wym ługiem sodowym i ekstrahuje w aparacie ekstrakcyjnym w ciągu 25—30 godzin eterem. Odsączony ekstrakt eterowy odparowuje się, pozostałość suszy, rozpuszcza w suchym eterze i przelewa do ważonej kolbki, poczem dodaje się nadmiar eterowego roztworu kwasu cytrynowego, odwodnionego w temp. 100°. Powstaje trudno rozpuszczalny cytrynian $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_8O_7$. Po dwu dniach zbiera się na ważonym sączku (część osadu silnie przylega do ścianek naczynia i spłókać się nie da), przemywa

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 60, 312 (1909).

kilkakrotnie eterem, suszy i waży. Kolbę z małą częścią osadu również się suszy i waży. Cytrynian zawiera 67·79% chininy i na tej zasadzie oblicza się wynik analizy. Schmitz miareczkuje wyosobnioną chininę według metody Gordina[1]). 200—300 cm³ moczu zakwasza się kwasem siarkowym i zadaje nadmiarem sproszkowanego kwasu pikrynowego. Po 24-godzinnem staniu sączy się; gdyby sączenie przedstawiało trudności, dodaje się nieco białka. Osad wraz z sączkiem zadaje się 3%-wym ługiem sodowym i wykłóca roztwór dwukrotnie chloroformem. Po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się pozostałość w 30 cm³ $^1/_{20}$ n H_2SO_4, ogrzewając na kąpieli wodnej, przelewa płyn do 100 cm³ kolbki, dodaje w nadmiarze roztworu jodu w jodku potasowym (1 część jodu, 1·5 części jodku potasu i 100 części wody) i wypełnia do znaku mierniczego wodą. Po wymieszaniu płynu sączy się, odmierza 50 cm³, odbarwia kilku kroplami 10%-go roztworu tiosiarczanu sodowego i oznacza nadmiar kwasu, miareczkując $^1/_{20}$ n ługiem sodowym. Z ilości cm³ H_2SO_4 użytych do związania chininy oblicza się zawartość chininy. Według Schmitza 0·00885 gr. chininy odpowiada 1 cm³ $^1/_{20}$ n H_2SO_4. Stosunek ten należy jednak za każdym razem samemu wypośrodkować, miareczkując znaną ilość chininy dokładnie w powyżej opisanych warunkach.

29. Morfina $C_{17}H_{19}O_3N$.

Główna ilość morfiny wydziela się z kałem. Przy zatruciach większemi ilościami morfina znajduje się także w moczu, ale tylko w małych ilościach.

Morfinę wyosabnia się z moczu według przepisu Autenrietha[2]). Mocz, silnie zakwaszony kwasem winnym, odparowywa się do gęstego syropu i wygotowywa kilkakrotną objętością absolutnego alkoholu. Otrzymaną po odparowaniu alkoholu pozostałość rozpuszcza się w wodzie, ekstrahuje eterem, następnie ponawia ekstrakcję eterem po zalkalizowaniu ługiem. Pozostały po ekstrakcji wodnisty płyn zadaje się chlorkiem amonowym, dodaje chloroformu i ogrzewa przez pewien czas na kąpieli wodnej. Po oddzieleniu chloroformowego roztworu

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32, 2873 (1890).

2) Tamże, 11, 494 (1901).

suszy się go solą kuchenną, sączy przez suchy sączek i odparowywa do sucha. Pozostałość bada się na morfinę zapomocą następujących reakcyj.

Odczynnik Froehdego (stężony kwas siarkowy, zawierający w 1 cm³ 0·05 gr. molibdenianu amonowego) rozpuszcza morfinę z barwą fioletową, która ustępuje z czasem miejsca błękitnej. Mała ilość morfiny, zadana w miseczce porcelanowej kwasem siarkowym, zawierającym aldehyd mrówkowy (na 3 cm³ kwasu 2—3 kropli zwykłej formaliny) zabarwia się na fioletowo.

Charakterystyczny jest też odczyn Pellagri'ego. Małą próbkę morfiny ogrzewa się na kąpieli wodnej z 1—1·5 cm³ stężonego kwasu solnego i kilku kroplami kwasu siarkowego; powstaje czerwone zabarwienie, które po zadaniu ponownem kwasem solnym, a następnem zobojętnieniu dwuwęglanem sodowym staje się pod wpływem kilku kropli alkoholowego roztworu jodu szmaragdowo-zielonem. Eter dodany do tej mieszaniny, zabarwia się, po wymieszaniu, na purpurowo.

30. Kodeina (eter metylowy morfiny)

$$C_{17}H_{18}(OCH_3)O_2N = C_{18}H_{21}O_3N.$$

Kodeina w odróżnieniu od morfiny zjawia się przeważnie w moczu, w kale znajdowano tylko bardzo małe ilości.

Bouma[1]) poleca do wyosobnienia kodeiny z moczu następującą metodę: mocz zakwasza się kwasem octowym, odparowywa do syropu i ekstrahuje 95°/₀-wym alkoholem. Ekstrakt alkoholowy odparowywa się, rozpuszcza w wodzie, zakwasza po sączeniu kwasem siarkowym i wykłóca w celu usunięcia zanieczyszczeń kilkakrotnie eterem. Następnie alkalizuje się wodny roztwór amonjakiem i ekstrahuje główną ilość kodeiny eterem, a resztę benzenem. Połączone ekstrakty eterowo-benzenowe oddestylowywa się po przemyciu wodą, pozostałość ponownie rozpuszcza w eterze i pozostawia krystalizacji. Czysta kodeina topi się w temp. 155° i daje następujące reakcje: przy ogrzewaniu kodeiny ze stężonym kwasem siarkowym, zawierającym nieco chlorku żelazowego, otrzymuje się zabarwienie błę-

[1]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 50, 353 (1903).

kitne. Odczynnik Froehdego (por. wyżej) rozpuszcza kodeinę z barwą żółtawą, potem zielonkawą i ciemno-błękitną. Kodeina, ogrzana ze stężonym kwasem siarkowym do 150°, daje po ochłodzeniu roztworu, pod wpływem kropli kwasu azotowego, zabarwienie krwisto-czerwone.

31. Kolchicyna $C_{22}H_{25}O_5N$.

Wydzielanie kolchicyny przez nerki stwierdzili u człowieka po raz pierwszy Houdé i Laborde[1]). Wyosobnienie jej z moczu uskutecznia się w sposób następujący: mocz z 24 godzin odparowywa się, wyciąga pozostałość alkoholem zakwaszonym kwasem winnym i sączy; przesącz odparowywa się w niskiej temperaturze, rozpuszcza w wodzie, ekstrahuje w celu usunięcia zanieczyszczeń eterem naftowym, a następnie kilkakrotnie chloroformem. Po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się pozostałość w małej ilości wody, sączy w razie potrzeby i ponownie wyciąga chloroformem. Uzyskany wyciąg chloroformowy odparowuje się, a pozostałość służy do wykonania następujących prób: odrobinę rozpuszcza się w wodzie i dodaje stężonego kwasu azotowego ($d = 1{\cdot}4$); w razie obecności kolchicyny powstaje zabarwienie brunatno-czerwone, które potem ustępuje miejsca żółtemu, a pod wpływem KOH żółty płyn staje się pomarańczowo-czerwonym. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się kolchicyna z barwą żółtą. Pod wpływem kropelki kwasu azotowego zabarwienie to staje się zielonem, błękitnem, fioletowem, a wreszcie blado-żółtem.

32. Strychnina $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Strychnina wydziela się przez nerki w dość znacznej części (około 38%) w postaci niezmienionej. Przy dawkach leczniczych pojawia się już w 1 lub 2 godziny po użyciu.

W celu wykrycia strychniny zakwasza się według Ipsena[2]) mocz kwasem winnym, zagęszcza do syropu i miesza z absolutnym alkoholem. Po 24 godzinach sączy się, wypędza alkohol i rozpuszcza pozostałość w wodzie. Roztwór wodny oczyszcza

[1]) Le colchique et la colchicine. Paris 1887.

[2]) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. [3], 4, 15 (1892).

się naprzód ekstrakcją chloroformem, następnie alkalizuje i ekstrahuje kilkakrotnie chloroformem. Pozostałość, otrzymaną po odparowaniu chloroformu, rozpuszcza się w bardzo rozcieńczonym kwasie siarkowym (1:1000), słabo ogrzewając, sączy, alkalizuje amonjakiem i wykłóca chloroformem. Ciało uzyskane po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym i dodaje kryształ dwuchromianu potasowego; w razie obecności strychniny wytworzy się dokoła kryształu zabarwienie błękitno-fioletowe.

B) Nieorganiczne przypadkowe składniki moczu.

Ściśle rzecz biorąc niektóre z przypadkowych składników moczu, którym poświęcony jest rozdział niniejszy, jak n. p. arsen, znajdują się w moczach w postaci połączeń organicznych. Ponieważ jednak przed badaniem moczów na zawartość owych nieorganicznych składników staramy się o zupełny rozkład ciał organicznych, uwzględnienie ich w oddzielnym rozdziale jest wskazane.

1. Arsen.

Arsen zjawia się w moczu wkrótce po zastosowaniu go. Bloemendal[1]) znalazł go po 2 godzinach w moczu po zadaniu *per os* 6 kropli *Liquor Kal. arsenic.* Wydzielenie jednak całkowitej użytej ilości arsenu odbywa się bardzo powoli. W niektórych przypadkach stwierdzono obecność arsenu w moczu w 7 miesięcy po ostatniem stosowaniu. Pytania, czy arsen zjawia się w moczu w postaci organometalicznej nawet przy używaniu nieorganicznych preparatów, dotychczas nie rozstrzygnięto.

Posiadamy kilka metod wykrywania arsenu w moczu. Do moczu bezpośrednio może być zastosowana tylko metoda biologiczna, opierająca się na spostrzeżeniu Gosio[2]), że niektóre pleśnie, zwłaszcza *Penicillium brevicaule*, powodują rozkład wszelkich połączeń arsenu z wydzieleniem dwuetylarsenjaku

[1]) Archiv d. Pharmazie 246, 599 (1906).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 25, Ref. 346 (1892).

$(C_2H_5)_2AsH$. Abel i Buttenberg[1]) dają przepis następujący: nieco moczu umieszcza się w kolbce Erlenmeyera, dodaje tyle czerstwego, pokrajanego chleba, aby płyn mógł ulec całkowicie wessaniu i jeszcze nieco chleba, zatyka watą i sterylizuje całość w autoklawie. Następnie dodaje się kilka cm^3 zawiesiny zarodników *Penicillium brevicaule*[2]), zamyka kapą gumową i pozostawia kolbę w 37°. Próbę podobną „ślepą“ urządza się równocześnie bez moczu. Po 1—3 dniach zdradzi się obecność arsenu przykrym zapachem czosnkowym.

Gdy chodzi o metodę mniej zależną od subjektywności eksperymentatora, uciekamy się do metody Marsha; przed wykonaniem próby Marsha należy jednak mocz odpowiednio przygotować, mianowicie ciała organiczne rozłożyć. Salkowski[3]) poleca następujące postępowanie: odparowany mocz ekstrahuje się alkoholem, ekstrakt uwalnia w zupełności od alkoholu i traktuje w 2—3 porcjach 15 cm^3 kwasu azotowego ($d = 1{\cdot}48$). Z chwilą gdy początkowa gwałtowna reakcja się uspokoi, przelewa się płyn do kolbki Kjeldahla, dodaje 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa ostrożnie na bezpośrednim ogniu. Po 6—8 minutach płyn jest zwykle brunatny, dodaje się wówczas 10 kropli stężonego kwasu azotowego i powtarza ten dodatek tak często, jak pojawia się zabarwienie brunatne. Po półgodzinnem ogrzewaniu utlenianie jest zwykle ukończone, lecz ogrzewa się dalej korzystnie w ciągu $1\frac{1}{2}$ godziny. Uzyskany płyn bada się następnie w aparacie Marsha.

Aparat Marsha składa się z kolbki Erlenmeyera o pojemności 100—200 cm^3, zaopatrzonej w korek gumowy z dwoma otworami. Przez jeden z nich wprowadza się rurkę rozdzielacza, a przez drugi rurkę wypełnioną chlorkiem wapniowym. Ta ostatnia komunikuje się z rurką ze szkła trudno topliwego, zwężoną w kilku miejscach. Do kolbki daje się granulowanego, wolnego od arsenu cynku i dolewa przez rozdzielacz kwasu siarkowego 25%-go. W celu przyspieszenia reakcji dodaje się jeszcze kroplę 10%-go roztworu chlorku platyno-

[1]) Z. f. Hyg. **32**, 449 (1900).
[2]) Sprowadzić można z pracowni bakterjol. Krala w Pradze.
[3]) Z. f. physiol. Ch. **56**, 95 (1908).

wego. Wydzielający się wodór wycieśnia powietrze znajdujące się w aparacie i po mniej więcej 15 minutach może być zapalony u końca rurki do góry pionowo zagiętej. Następnie wlewa się przez rozdzielacz płyn, otrzymany z moczu metodą Salkowskiego i zapala palnik przed jednem ze zwężeń rurki. W razie obecności arsenowych połączeń (kwasu arsenowego) następuje ich redukcja na arsenowodór, który wydziela się wraz z nadmiarem wodoru i nadaje płomieniowi wodorowemu charakterystyczne sine zabarwienie. W rurce zaś poza miejscem ogrzewania wytworzy się t. zw. lusterko arsenowe, spowodowane dysocjacją arsenowodoru na arsen i wodór. Na płytce porcelanowej, umieszczonej w płomieniu, powstaną ciemne plamy, również od wydzielonego arsenu, atoli tylko wówczas, gdy badane ciało zawierało arsenu większe ilości. W przypadku małych ilości arsenu ogrzewanie rurki musi się odbywać przez czas dłuższy (około godziny); lusterko arsenowe jest czasem tak nikłe, że zauważyć się daje tylko przy obserwowaniu rurki w dobrem świetle i po umieszczeniu na białej podkładce. Antymonowe połączenia dają w aparacie Marsha również lusterko, ale zwykle umiejscowione przed płomykiem. Dla uniknięcia pomyłek poleca się w każdym razie wykonanie jeszcze prób, które naturę uzyskanych osadów wyjaśnią ponad wszelką wątpliwość. Korzystnie jest mieć do dyspozycji kilka lusterek, ogrzewając rurkę aparatu przed kilkoma zwężeniami. Dwie następujące próby zwykle wystarczą. Po rozdzieleniu rurki na odpowiednie części zapomocą pilnika umieszcza się jednę z nich w roztworze podchlorynu sodowego. Lusterko arsenowe ulegnie rozpuszczeniu, antymonowe zaś się nie rozpuści. Drugą rurkę z lusterkiem łączy się z aparatem wydzielającym czysty siarkowodór (z BaS i rozcieńczonego kwasu solnego) i ogrzewa lusterko małym palnikiem. Arsen przemieni się przytem w żółty siarczek arsenowy, a antymon w pomarańczowy. Po uskutecznionej przemianie przepuszcza się przez rurkę strumień chlorowodoru (w temp. zwyczajnej); siarczek arsenowy w tych warunkach nie ulotni się, podczas gdy siarczek antymonowy rozkłada się na chlorek antymonowy i siarkowodór i skutkiem tego z rurki znika.

Ilościowo oznacza się arsen korzystnie zapomocą metody

Mörnera[1]). Mocz koncentruje się na kąpieli wodnej, dodaje 5 gr. odwodnionej sody i odparowuje do sucha. Z drugiej strony stapia się w tyglu platynowym o pojemności 100 cm³ 10 gr. azotanu sodowego, wolnego od arsenu. Po usunięciu płomienia wnosi się stopniowo mieszaninę sodową do roztopionej saletry, nie więcej na raz, jak ile się zmieści na końcu noża. Od czasu do czasu podgrzewa się, aby stop pozostał w stanie płynnym. Otrzymuje się ostatecznie zupełnie białą masę. Stop rozpuszcza się następnie w 10%-wym kwasie siarkowym i ogrzewa w celu wypędzenia kwasu azotawego. Na nieobecność jego bada się roztworem jodku potasowego i skrobi. Następnie dodaje się 10 cm³ 25%-go kwasu solnego i trzykrotną objętość nasyconej wody siarkowodorowej. Po 24 godzinach zbiera się wytworzony As_2S_3 na sączku, przemywa wodą i rozpuszcza w kilku cm³ 0·5%-go ługu potasowego. Roztwór ten miareczkuje się roztworem nadmanganianu potasowego w sposób następujący: roztwór w ługu potasowym wlewa się do kolbki, zawierającej 25 cm³ $^1/_{100}$ *n* nadmanganianu potasowego i dodaje 5 cm³ 5%-go kwasu siarkowego. Po wymieszaniu płynu dodaje się taką ilość $^1/_{100}$ *n* kwasu szczawiowego, którą wykaże miareczkowanie próbne, ogrzewa aż do odbarwienia i wreszcie miareczkuje nadmanganianem. Ilość arsenu otrzymuje się, mnożąc ilość cm³ nadmanganianu zużytych w ostatecznem miareczkowaniu przez spółczynnik 0·0536. Wspomniane miareczkowanie próbne wykonywa się w ten sposób, że 25 cm³ $^1/_{100}$ *n* roztworu $KMnO_4$ zadaje się taką ilością 5%-go KOH, jaką zużyto do rozpuszczenia As_2S_3 i 5 cm³ 5%-go H_2SO_4. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, zadaje małym nadmiarem $^1/_{100}$ *n* roztworu kwasu szczawiowego tak, aby płyn stał się przy dalszem ogrzewaniu bezbarwnym, poczem miareczkuje się aż do wytworzenia zabarwienia czerwonego $^1/_{100}$ *n* roztworem $KMnO_4$. Próbne to miareczkowanie ma orzec, ile cm³ roztworu kwasu szczawiowego należy zużyć przy miareczkowaniu głównem, aby zredukować dokładnie 25 cm³ $^1/_{100}$ *n* roztworu $KMnO_4$ przez dodany kwas szczawiowy, jak również przez ciała redukujące, przypadkowo się znajdujące w ługu potasowym i kwasie siarkowym. Można naturalnie zastosować także metodę grawimetryczną. W tym

---

[1]) Z. f. analyt. Ch. 41, 397.

celu rozpuszcza się siarczek arsenawy, otrzymany według powyższej metody, w ciepłym kwasie azotowym, a utworzony kwas arsenowy strąca w postaci trudno rozpuszczalnego arsenianu amonowo-magnezowego

$$Mg(NH_4)AsO_4 . 6H_2O.$$

W tym celu dodaje się do każdych 50 cm^3 roztworu kwasu arsenowego 10—20 cm^3 $^1/_2$ *n* chlorku amonowego, a następnie kroplami, dobrze mieszając płyn, 20 cm^3 mieszanki magnezowej i wreszcie $^1/_3$ objętości stężonego roztworu amonjaku. Po 12 godzinach zbiera się osad na tyglu Goocha i przemywa 2·5%-wym roztworem amonjaku tak długo, jak próbka przesączu daje jeszcze odczyn chlorowy. Osad suszy się naprzód w 110°, a następnie umieszcza tygiel Goocha w większym tyglu porcelanowym za pośrednictwem pierścienia azbestowego w ten sposób, aby dno tygla Goocha odstawało od dna drugiego tygla tylko o parę milimetrów, posypuje osad cienką warstwą azotanu amonowego i ogrzewa naprzód słabo, potem coraz silniej do jasnej czerwoności. Arsenian magnezowo-amonowy przemienia się przytem w pyroarsenian magnezowy $Mg_2As_2O_7$.

Po ochłodzeniu waży się tygiel. Mnożąc ilość pyroarsenianu przez 0·4828 otrzymuje się masę arsenu.

W razie obecności bardzo małych ilości arsenu można szacować je przybliżenie, porównywując lusterko przez nie wytworzone z lusterkami wytworzonemi dokładnie w tych samych warunkach przy użyciu znanych ilości arsenu.

2. Rtęć.

Rtęć zjawia się zawsze w moczu bez względu na sposób stosowania jej leczniczego. Ilość jej przytem nigdy nie jest znaczna i nie przekracza nigdy kilku mg. na dobę, z wyjątkiem przy podawaniu *per os.* Prędkość wydzielania się zależy od sposobu stosowania. Przy injekcjach śródżylnych wydziela się przez nerki około 60% wkrótce po rozpoczęciu kuracji. Po injekcjach śródmięśniowych maximum wydzielnicze, około 3 mg. na dobę, osiąga się stopniowo, wydzieleniu ulega około 25% użytej rtęci. Przy stosowaniu wewnętrznem wydzieleniu ulega 5—7 mg. dziennie, ale dość nieregularnie.

Wykrywanie i wyosobnienie rtęci w moczu polega na zdolności jej wytwarzania amalgamatów (ortęci) z innemi metalami jak cynkiem, miedzią, złotem lub platyną.

a) Metoda Ludwiga i Zillnera[1]). Słabo ogrzany mocz zakwasza się silnie kwasem solnym, dodaje pyłku cynkowego, dobrze miesza i pozostawia płyn na kilka godzin w spokoju. Następnie odlewa się płyn z ponad osadu, przemywa osad wodą kilkakrotnie, stosując dekantację, następnie bardzo rozcieńczonym ługiem sodowym i wreszcie znów wodą i spłókuje amalgamat cynkowy na sączek zrobiony z wełny szklannej, przemywa dokładnie wodą, alkoholem, znów wodą i suszy w prądzie powietrza. Rtęć wydziela się następnie z amalgamatu w sposób następujący: rurę z trudno topliwego szkła pozostawia się w jednym końcu otwartą, a w drugim wyciąga w postaci małej rurki w kształcie U; od strony tej zatyka się rurę korkiem azbestowym, daje warstewkę drobnoziarnistego tlenku wapniowego, następnie warstewkę ziarnistego tlenku miedziowego i korek azbestowy. Po wprowadzeniu pyłku cynkowego, zawierającego produkt badany na rtęć, zatyka się znów korkiem azbestowym, koniec zaś rury korkiem gumowym, zaopatrzonym w otwór i rurkę i wkłada rurę do pieca do spalań elementarnych tak, aby część zgięta w kształcie litery U wychodziła po za piec; drugi zaś koniec łączy się z gazometrem. Teraz ogrzewa się naprzód wapno, potem tlenek miedziowy, wreszcie pyłek cynkowy, przepuszczając jednocześnie powolny prąd powietrza. Rtęć wkrótce zacznie się destylować, zbierać się w rurce U chłodzonej z zewnątrz wodą; po godzinie destylację można uważać za ukończoną. Odcina się teraz pilnikiem rurkę U, suszy ją w prądzie powietrza suchego i waży, następnie oswobadza ją od rtęci przez ogrzewanie i wydmuchanie, suszy i waży ponownie. Otrzymujemy w ten sposób wagę ilości rtęci, znajdującej się w badanej próbie moczu.

b) Metoda Schumachera i Junga[2]). 1 l. moczu umieszcza się w dwulitrowej kolbie i ogrzewa po dodaniu 100 cm^3 stężonego kwasu solnego i 20 gr. chloranu potasowego.

---

[1]) Z. f. analyt. Ch. **30**, 258.

[2]) Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 147 (1899).

Gdy płyn wyjaśni się całkowicie, usuwa się go z kąpieli wodnej i pozostawia na 12 godzin w spokoju. Następnie ogrzewa się znów słabo na kąpieli wodnej i dodaje 100 cm³ klarownego roztworu chlorku cynawego. Po ochłodzeniu płynu sączy się pod ciśnieniem przez filter azbestowy i przemywa ciepłą wodą. Osad zawierający obok małych ilości ciał organicznych chlorek rtęciawy, spłókuje się wodą słabo zalkalizowaną do kolbki o pojemności 300 cm³, nasadza chłodnicę zwrotną i silnie ogrzewa. Po ochłodzeniu dodaje się ziarnko chloranu potasowego i stężony kwas solny. Następnie sączy się pod ciśnieniem, a do przesączu dodaje 10—20 cm³ roztworu chlorku cynawego. Płyn ten sączy się wreszcie przez rurkę szklanną, wypełnioną azbestem, zawierającym rozdrobnione złoto. Rtęć w tych warunkach łączy się ilościowo ze złotem. Przemywa się następnie rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, następnie trzykrotnie alkoholem i tyleż razy eterem, suszy w suchym strumieniu powietrza do stałej wagi, a następnie ogrzewa się rurkę tak wysoko, aby rtęć uległa całkowitemu wyparowaniu i waży ponownie. Różnica obu ważeń wskaże ilość rtęci wyosobnionej.

Azbest, złoto zawierający, przygotowuje się w sposób następujący: chemicznie czyste złoto rozpuszcza się w wodzie królewskiej i gotuje otrzymany roztwór. Większość kwasu powinno się wydzielić przez ogrzewanie. Do tego roztworu wkłada się następnie cienkie włókienka azbestowe i po nasyceniu ich płynem wiesza na krótki czas, aby nadmiar cieczy mógł spłynąć. Włókno w ten sposób impregnowane umieszcza się w tyglu porcelanowym Rosego, suszy na kąpieli piaskowej, a następnie przepala tygiel w strumieniu wodoru. Po 15 minutach redukcja chlorku złotowego jest ukończona; włókna przemywa się rozcieńczonym kwasem solnym i wodą i suszy. Filter przygotowywa się z rurki z trudno topliwego szkła; zatyka się ją naprzód korkiem azbestowym, na nim umieszcza azbest impregnowany złotem, następnie wkłada warstewkę gąbczastego złota i wreszcie warstewkę drugą azbestu złotem impregnowanego.

c) Metoda Sieberta[1]). Mocz, umieszczony w misce por-

---

[1]) Bioch. Z. 25, 328 (1910).

celanowej, zadaje się 5% objętości dymiącym kwasem azotowym. Zachodzi dość energiczna reakcja; z chwilą uspokojenia się jej ogrzewa się na kąpieli wodnej i odparowuje $^2/_3$ pierwotnego płynu. Należy baczyć na to, aby podczas odparowania nie wydzielały się na ściankach parownicy azotany; przeciwdziała się temu starannem mieszaniem. Płyn zgęszczony przelewa się następnie do kolby o pojemności 1—1·5 litra o długiej szyi, którą obwija się papierem azbestowym i odparowuje płyn na wolnym płomieniu tak dalece, aby pozostało około 100 cm^3. Do kolby pochyło postawionej wlewa się następnie z rozdzielacza mieszaninę, złożoną z $^1/_3$ dymiącego kwasu azotowego i $^2/_3$ stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę tę dodaje się tak długo, jak płyn po dalszem ogrzewaniu staje się jeszcze brunatnym; niepojawianie się brunatnego zabarwienia jest oznaką zniszczenia organicznych ciał. Następnie staramy się przez dalsze ogrzewanie kolby usunąć jak najwięcej wolnych kwasów, dodajemy po oziębieniu wody i znów gotujemy w celu wydzielenia kwasu azotowego i azotawego. Teraz alkalizuje się chłodzony płyn, a następnie słabo zakwasza stężonym kwasem solnym, gotuje w ciągu 20 minut, pozostawia płyn w ciągu 24 godzin w spokoju i odsącza wydzielony kwas krzemowy pochodzący ze szkła. Przez przesącz przepuszcza się siarkowodór aż do nasycenia i ogrzewa; strąceniu ulega HgS (także uprzednio w stanie koloidalnym rozpuszczony). Ogrzewa się tak długo, jak płyn czuć siarkowodorem, lub wydzielająca się para powoduje sczernienie papierka napojonego octanem ołowiawym. Wreszcie sączy się przez ważony sączek Goocha, przemywa zimną i gorącą wodą, wreszcie alkoholem. Ponieważ HgS jest zanieczyszczony mniej lub więcej znacznie siarką, przemywa się jeszcze siarczkiem węglowym, potem alkoholem i eterem i wreszcie suszy w temp. 100—110° i waży.

d) Metodę mikrochemiczną podał Raschou[1]). Polega ona na ważeniu metalicznej rtęci, podobnie jak w metodzie Salkowskiego i Zillnera (por. wyżej) lub na zmierzeniu utworzonej kropli rtęci. Po szczegóły odsyłamy do oryginału.

Kolorymetryczną metodę podał Schumacher i Jung[2]).

---

[1]) Z. f. analyt. Ch. **49**, 172 (1910).

[2]) Tamże, **41**, 461 (1902).

3. Ołów.

Ołów znajduje się w moczu po zatruciach ołowiem tylko w pewnych okresach zatrucia.

Ponieważ ilości ołowiu w moczu są zawsze bardzo małe, wykrycie tego metalu bezpośrednio w moczu się nie udaje. Należy poszukiwać go w stosunkowo dużych ilościach moczu, w 1000—2000 cm^3 po uprzedniem rozłożeniu ciał organicznych. Wspomnianą ilość moczu koncentruje się do $^1/_5$ pierwotnej objętości, zadaje stężonym kwasem solnym i chloranem potasowym i ogrzewa na kąpieli wodnej. Płyn powinien być zupełnie jasny i nie mieć zapachu chloru. Po przesączeniu dodaje się $NaHCO_3$ aż do słabo kwaśnego odczynu i strąca ołów siarkowodorem. Czarny osad zbiera się na sączku i przemywa wodą; następnie umieszcza się go w szklance, oblewa rozcieńczonym kwasem azotowym, ogrzewa i sączy. Przesącz odparowuje się do sucha, pozostałość rozpuszcza w małej ilości wody i wykonywa próbę na ołów, mianowicie siarkowodorem (osad czarny), z rozcieńczonym kwasem siarkowym (osad biały), z chromianem potasu (osad żółty), z jodkiem potasowym (osad żółty). Ilościowo oznacza się ołów w ten sposób, że roztwór azotanu ołowiawego (otrzymany jak wyżej opisano) zadaje się rozcieńczonym kwasem siarkowym i równą objętością alkoholu. Po 24 godzinach zbiera się utworzony siarczan ołowiawy na sączku, przemywa alkoholem w celu usunięcia nadmiaru kwasu siarkowego, suszy i żarzy osad w tyglu porcelanowym. Sączek spopiela się oddzielnie, popiół odparowuje z kroplą kwasu azototowego i siarkowego i praży po złączeniu z głównym osadem. Ilość $PbSO_4$ pomnożona przez spółczynnik 0·6849 daje ilość ołowiu.

Metoda powyższa nie da się stosować w razie obecności tylko małych ilości ołowiu. W takich przypadkach z korzyścią stosuje się metodę kolorymetryczną, polegającą na porównaniu zabarwienia, powstającego pod wpływem siarkowodoru z ołowiem wyosobnionym powyższą metodą, z zabarwieniem roztworów o znanej zawartości ołowiu. Roztworem podstawowym jest rozczyn 0·16 gr. azotanu ołowiawego w 1 l. wody, który zawiera w 1 cm^3 0·0001 gr. ołowiu. Z płynu tego bierze się do 4 cylindrów szklannych 1, 2, 3, 4 cm^3, dodaje 10 kropli

ługu sodowego i uzupełnia wodą do 80 cm^3. Do piątego cylindra daje się roztwór azotanu ołowiawego wyosobnionego z moczu, 10 kropli ługu i również uzupełnia wodą do 80 cm^3. Następnie dodaje się do każdego cylindra 20 cm^3 świeżo przygotowanej wody siarkowodorowej i porównywa utworzone zabarwienia.

4. Bizmut.

Część bizmutu wprowadzonego do ustroju również ulega wydzieleniu w moczu. W celu wykrycia go niszczy się naprzód ciała organiczne moczu zapomocą kwasu solnego i chloranu potasowego i traktuje płyn uwolniony od nadmiernego chloru siarkowodorem. Utworzony siarczek bizmutawy rozpuszcza się w małej ilości stężonego, gorącego kwasu solnego. Roztwór ten mętnieje na skutek utworzenia się zasadowego chlorku bizmutawego BiOCl.

W celu ilościowego oznaczenia bizmutu zbiera się siarczek bizmutawy na sączku Goocha, przemywa siarkowodorem, następnie alkoholem i siarczkiem węglowym, znów alkoholem i eterem i suszy w 100^0. Z ilości siarczku bizmutawego oblicza się bizmut, mnożąc przez spółczynnik 0·81268.

Oznaczenie jodu i bromu wykonywa się według metod podanych na str. 123, 124, 126, 155, 485, 487.

ROZDZIAŁ II.

Bieg rozbioru chemicznego moczu dla celów klinicznych.

Metody szczegółowego badania moczu, opisane w poprzednim rozdziale, rzadko bywają stosowane w całej rozciągłości w rozbiorach klinicznych. W przypadku składników anormalnych często wystarcza jakościowe ich stwierdzenie, w przypadku normalnych wskazanie, czy występują w ilości zmniejszonej lub zwiększonej w porównaniu z moczem normalnym, co w wielu razach da się rozstrzygnąć przy odpowiedniej wprawie i doborze odpowiednich metod badania bez wykonywania

szczegółowych oznaczeń ilościowych. Atoli przy ocenie stanu przemiany materji badanego ustroju nawet t. zw. kliniczny rozbiór moczu powinien uwzględnić ścisłe oznaczenie niektórych składników, a przedewszystkiem mocznika, soli amonowych, ogólnej ilości azotu i kwasu moczowego. Następujący schemat rozbioru moczu najczęściej zadość czyni wymaganiom praktykującego lekarza.

Do badania powinien być dostarczony mocz o ile możności z doby, n. p. zbierany od godziny 12-tej w południe jednego dnia do 12-tej w południe następnego.

Ilość wyprodukowanego w tym okresie czasu moczu może już nasuwać przypuszczenie co do natury choroby, której badany ustrój uległ. Normalnie ustrój ludzki produkuje około 1500 cm^3 moczu w ciągu 24 godzin; ilości większe mogą wskazywać na moczówkę prostą lub cukrową, mniejsze na choroby, którym towarzyszy znaczniejsze podniesienie temperatury.

Barwę, zapach, odczyn i ciężar właściwy należy dokładnie oznaczyć.

Mleczny wygląd moczu może wskazywać na zawartość tłuszczu, a rozstrzygnięcie da próba akroleinowa, wykonana według przepisu podanego na str. 224.

Barwa czerwonawa, w odbitem świetle zielonkawa, może być powodowana przez obecność krwi lub barwników krwi. Pewność da przedewszystkiem badanie widmowe.

Zabarwienie ceglaste moczu towarzyszy często chorobom gorączkowym.

Barwa żółtawo-zielona i żółto-brunatna, zwłaszcza z obecnością piany zabarwionej, wskazuje na barwniki żółciowe, barwniki krwi i niektóre środki lecznicze.

Ciemno-brunatne lub czarne zabarwienie może być wskazówką obecności melanin, krwi, barwników krwi i kwasu homogentyzynowego (mocz alkaptonowy).

Obecność indygotyny spowoduje zabarwienie błękitne, indygotyny zaś wraz z urobiliną błękitno-zielone. Takie samo zabarwienie spowoduje błękit metylenowy, stosowany w celach leczniczych.

Barwę brunatną, potęgującą się przy staniu na powietrzu, powodują fenole, pyrokatechina i t. d.

Barwą jasno-żółtą odznaczają się mocze cukrzycowe; mocze takie wyróżniają się jednocześnie wysokim ciężarem właściwym.

Zabarwienia żółto-czerwone lub brunatno-czerwone powodują różne środki lecznicze jak środki rozwalniające, dalej antypiryna, talina, sulfonal i analogi, rheum, senes etc. Wreszcie mocze zawierające większe ilości urobiliny mogą fluoryzować zielonkawo.

Zapach amonjakalno-moczowy zauważyć się daje w przypadku moczów ulegających fermentacji amonjakalnej i nieżytu pęcherza. Należy o ile możności wypośrodkować, czy mocz ulega szybko tej fermentacji po wydzieleniu, czy też posiada zapach amonjakalny w chwili wydzielenia.

Zapach zgniły posiadają mocze zawierające ropę.

Zapach owocowy wskazuje na aceton; mocz należy badać na ten składnik, jak również na cukier, kwas acetylooctowy i β-hydroksymasłowy.

Zapach siarkowodorowy pochodzi albo z rozkładu ciał białkowych w starszym moczu, albo też siarkowodór znajduje się już w stanie gotowym w moczu, na skutek gnicia ciał białkowych w kiszkach cienkich. Zwykle ma się przytem do czynienia z katarem pęcherza, a mocz jest mętny.

Odczyn alkaliczny idzie w parze z obecnością w moczu amonjaku i węglanu amonowego lub potasowców.

Wysoki ciężar właściwy przy słabem zabarwieniu moczu idzie w parze z obecnością cukru. Badać należy na ostatni, a także aceton, kwas acetylooctowy, β-hydroksymasłowy, pentozy i kwasy glikoronowe.

Nawet z pozornie zupełnie klarownych moczów uzyskać można przez proces centryfugowania osady, których badanie mikroskopowe należy do najważniejszych w badaniach moczu; poświęcony jest im specjalny rozdział 2-go tomu niniejszego podręcznika.

Mocze, które przy powierzchownem badaniu nie zdradzają cech anormalnych, przecież mogą albo zawierać składniki anormalne, albo też odznaczać się złem ustosunkowaniem ilościowem normalnych. Z niemi wykonywa się próby następujące:

a) Mocz ogrzewa się do wrzenia i dodaje kilka kropli kwasu octowego; większa część osadu ewent. utworzonego zawsze ulegnie przytem rozpuszczeniu, albowiem składa się

z węglanów i fosforanów, część może się nie rozpuścić, co będzie wskazywało na białko. Przypuszczenie to należy poprzeć badaniem dalszem na białko. Niezależnie od wyniku próby gotowania zawsze należy badać mocz na białko próbą Hellera. Ilościowe oznaczenie wykonywa się metodą Stolnikowa.

W razie stwierdzenia białka jest wskazane usunięcie go z moczu przed badaniem na inne anormalne składniki. Gdyby mocz po zakwaszeniu kwasem octowym uległ zmętnieniu, należy przed badaniem na białko metodą Hellera lub próbą koagulacyjną męty utworzone usunąć.

b) Próba moczu, zadana ługiem potasowym, daje strąt złożony z fosforanów Ca i Mg. Przy odpowiedniej wprawie można z wielkości strątu sądzić o tem, czy zawartość fosforanów jest normalna. W razie potrzeby stwierdzenia dokładnego fosfaturji wykonywa się miareczkowanie uranilowe. Osady powodowane ługiem mogą mieć w anormalnych przypadkach różne zabarwienie, n. p. gdy mocz zawiera nadmierne ilości fenolu, albo gdy podawano rheum, santoninę, preparaty taninowe i t. d. Mocze zawierające barwniki żółciowe, krew lub barwniki krwi, dają osady brunatne.

c) Z roztworem 8%-wym azotanu srebrowego normalny mocz daje mierny osad chlorku srebrowego. W moczach stężonych, zawierających nadmiar chlorków, powstaje gęsty osad, szybko opadający na dno. W moczach chorych gorączkujących ilość chlorków jest zmniejszona; pod wpływem azotanu srebrowego powstaje tylko zmętnienie, trudno zbijające się w kłaczki. W takich przypadkach wskazane jest ilościowe oznaczenie chlorków metodą Volharda, podaną na str. 482.

d) Odczynnik Nylandera nie powinien dawać reakcji. Zbrunatnienie moczu pod jego wpływem przy ogrzewaniu wskazuje na obecność ciał redukujących, a więc i cukru.

e) Roztwór Fehlinga nie powinien powodować wydzielania się czerwonego tlenku miedziawego. Reakcja dodatnia może być powodowana przez cukier zwykły, t. j. glikozę, a także pentozy. Te ostatnie zdradzają się zwłaszcza przez to, że wydzielenie tlenku miedziawego następuje dopiero po dłuższem ogrzewaniu płynu raptownie. W celu potwierdzenia wnioskowania o obecności cukru wykonywa się próbę osazonową (str. 269) i fermentacyjną (str. 253). Ilościowe oznaczenie glikozy wyko-

nywa się o ile można metodą polarymetryczną (str. 270). Ilościowe oznaczenie pentoz rzadko bywa praktykowane, a wykonywa się metodą Tollensa (str. 261). Mocz uwolniony od ewentualnie obecnego białka, skręcający płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo, może zawierać lewulozę. Obecność jej stwierdza się specjalnemi reakcjami (por. str. 280). Stwierdzenie glikozurji obok fruktozurji wymaga szczegółowszych badań (por. str. 281).

f) Mocze zawierające cukier bada się też zawsze na aceton, kwas acetylooctowy i ewent. β-hydroksymasłowy. Do wykrywania acetonu stosuje się metody opisane na str. 226. Zwłaszcza polecenia godną jest próba Frommera i Emilewicza. Na kwas acetylooctowy bada się odczynem Gerhardta (str. 233) i Arnolda-Lipliawskiego (str. 234).

g) Krew i barwniki krwi nadają moczom zabarwienie czerwone, czerwono-brunatne lub brunatne. W hematurji mocz zawiera krew, a zatem i ciałka czerwone niezmienione, w t. zw. hemoglobinurji barwniki krwi w stanie rozpuszczonym. Obecność ciałek czerwonych stwierdza się najlepiej zapomocą badania mikroskopowego. Na rozpuszczone barwniki krwi bada się przedewszystkiem drogą widmową ewent. stosuje dodatkowo metodę Donogány'ego i Koberta (str. 468) i benzydynową Adlerów (str. 470). Badanie widmowe da także wskazówki co do obecności ewent. innych barwników, jak hematoporfiryny, urobiliny i t. d.

Nadmienić należy, że nowsze badania H. Fischera[1]), który miał do dyspozycji mocz pacjenta, zawierający w 25 litrach 3 gr. barwnika, wykazały, że aczkolwiek widmo porfiryny spotykanej w moczu jest „identyczne“ z widmem hematoporfiryny Nenckiego, to jednak ciała te są niewątpliwie różne. Urynoporfiryna ma mieć wzór $C_{41}H_{42}N_4O_{16}$.

h) Pod wpływem chlorku żelazowego mocze się zabarwiają w razie obecności taniny (na czarno), fenolów (zielonkawo), kwasu salicylowego (fioletowo), kwasu acetylooctowego i antypiryny (czerwono). Czerwone zabarwienie spowodowane obecnością kwasu acetylooctowego niknie przy ogrzewaniu płynu, pozostaje bez zmiany w razie obecności antypiryny.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. 95, 34 (1915).

i) Jeżeli przy zmieszaniu moczu z kwasem azotowym, zawierającym małą ilość tlenków azotu, w miejscu zetknięcia płynów powstanie zabarwienie zielone, obecne być mogą barwniki żółciowe, na które się bada szczegółowiej według wskazówek podanych na stronie 473.

Przy stosowaniu odczynnika Ehrlicha (por. też str. 456) należy mieć na uwadze, że zawsze zachodzą dwa stadja. Pierwsze przy działaniu dwuazobenzenosulfonowego kwasu na mocz bezpośrednio, a drugie po zalkalizowaniu próby amonjakiem. Podczas pierwszego stadjum ma zwykle miejsce spotęgowanie pierwotnego żółtego zabarwienia, które w razie obecności znaczniejszych ilości urobilinogenu może być bardzo wybitne. Jeżeli mocz zawierał bilirubinę, to pod wpływem odczynnika powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie w ciągu pierwszej minuty. Jeszcze lepiej odgraniczy się ten odczyn bilirubiny od innych dwuazowych moczu, jeżeli przed dodaniem odczynnika zakwasi się mocz kilkoma kroplami kwasu octowego.

k) Specjalnie bada się oddzielne próby moczu na indykan (str. 427) i urobilinę (str. 466) w celu przekonania się, czy badany mocz nie zawiera tych ciał w zwiększonych w porównaniu z normalnym ilościach.

l) 5 cm^3 moczu ogrzewa się z odczynnikiem Millona (str. 302). Zabarwienie słabo różowe wskazuje na normalną zawartość fenolów i hydroksykwasów. Silniejsze zabarwienie może być spowodowane anormalnie wielkiemi ilościami tych ciał, a także obecnością tyrozyny i ewent. leków, jak kwasu salicylowego.

m) Próba Weissa. W moczach patologicznych znajduje się według tego autora barwnik, urochromogen, który przy utlenieniu daje urochrom. Urochromogen ma być tem ciałem, które odgrywa główną rolę komponenty w reakcji Ehrlicha. Urochromogen ma pochodzenie wyłącznie endogeniczne. Reakcję urochromogenową wykonywa się jak następuje: 25 cm^3 moczu zadaje się w moździerzu 20 gr. siarczanu amonowego sproszkowanego, dokładnie rozciera i filtruje. Przesącz jest wolny od bilirubiny, urobiliny i innych barwników. Zadany roztworem nadmanganianu potasowego (1 gr. w 1000 cm^3 wody) zabarwia się na żółto z odcieniem zielonkawym. Można też wykonać tę próbę z bardzo rozcieńczonym moczem (prawie do bezbarwno-

ści); zabarwienie żółte powstające pod wpływem $KMnO_4$ będzie dowodem obecności urochromogenu[1]).

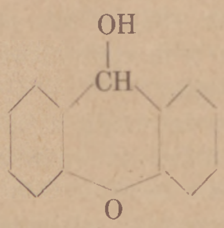
n) Reakcja Ehrlicha (str. 456) dodatnia wskazuje na nienormalność moczu. Barwnik otrzymany ma posiadać zabarwienie żywe różowe lub karminowe, zabarwieniu temu ulegać ma zwłaszcza też piana płynu. Zabarwienia brunatne są bez znaczenia.

o) Próbę melaninową wykonywa się jak na str. 473.

Thormälen stwierdził, że wykonywując próbę acetonową Legala (str. 227) w razie obecności melanogenu otrzymuje się zabarwienie czerwono-fiołkowe, a po dodaniu kwasu octowego niebieskie.

p) Mocznik oznacza się metodą gazomierniczą (str. 386), lub de Fosse'a.

Ta ostatnia w nowszych czasach jest gorąco polecana z różnych stron. Polega ona na spostrzeżeniu, że ksanthydrol budowy:

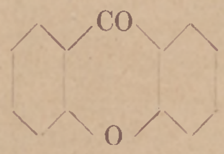


daje z mocznikiem trudno rozpuszczalny i dobrze się krystalizujący ksantylomocznik składu $CO(NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4O)_2$. 5 cm^3 moczu traktuje się 30 cm^3 kwasu octowego lodowego i 25 cm^3 5%-wego roztworu ksanthydrolu w 96-%-wym alkoholu. Po kilku godzinach wydziela się krystaliczny ksantylomocznik, który zbiera się na sączku Goocha, przemywa alkoholem i suszy do stałej wagi w 105°. Mnożąc wagę ksantylomocznika przez spółczynnik 0·1428 otrzymuje się odpowiednią ilość mocznika.

---

[1]) O klinicznem znaczeniu próby tej por. Weiss. Neuere Harnuntersuchungsmethoden und ihre klinische Bedeutung, Berlin 1922.

Przygotowanie ksanthydrolu poprzedzać musi otrzymanie ksantonu:



który powstaje przy suchej destylacji salolu:

$$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOC_6H_5\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + CO_2 + 2C_6H_5 . OH.$$

Salol ogrzewa się w kolbce z szeroką rurką odpływową na kąpieli piaskowej do wrzenia, fenol przechodzi do odbieralnika. Przemiana 100 gr. salolu trwa około 7 godzin. W kolbce pozostały ksanton destyluje się i oczyszcza ogrzewając z małemi ilościami alkoholu, który rozpuści zanieczyszczenia, i wreszcie krystalizuje w alkoholu.

Przemianę ksantonu w ksanthydrol uskutecznia się poddając go działaniu środków redukujących. W tym celu rozpuszcza się 10 gr. ksantonu w 400 gr. alkoholu etylowego, dodaje 40 gr. wodzianu sodowego i ogrzewając w ciągu 12 godzin na kąpieli wodnej dodaje od czasu do czasu małe ilości pyłku cynkowego, bacząc aby cynk był stale w nadmiarze. Następnie wlewa się płyn do 500 cm^3 zimnej wody, wydzielony osad sączy, rozpuszcza w małej ilości acetonu i strąca ligroiną. Ksanthydrol wypadnie w białych igiełkach i po wysuszeniu na powietrzu może służyć jak wyżej opisano do oznaczenia mocznika.

r) Kwas moczowy metodą Folina-Shaffera (str. 405).

s) Amonjak metodą Nenckiego-Zaleskiego lub Folina (str. 480).

t) Ogólną ilość azotu metodą Kjeldahla (str. 333).

Wreszcie podajemy tabelę normalnych ilości składników moczu w 150 cm^3; porównanie z temi wartościami wyników badań danego moczu pouczy, o ile badany mocz odróżnia się od normalnego pod względem ilościowym w odniesieniu do stałych składników:

	1500 cm³ normalnego moczu zawiera gramów (przybliżenie)
ciał stałych	60
a) nieorganicznych . . .	25
b) organicznych	35
ogółem azotu	14
mocznika	25 (= 11·6 gr. N)
kwasu moczowego . . .	0·8 (= 0·26 gr. N)
zasad purynowych . . .	0·12
kreatyniny	1·0
amonjaku	0·3 (= 0·24 gr. N)
kwasu hipurowego . . .	0·7
kwasu szczawiowego . .	0·02
indoksylu	0·06
urobiliny	0·02—0·08
hydroksy-kwasów	0·015—0·030
fenolów	0·035
ogółem SO_3	2·4
SO_3 w estrach	0·2
SO_3 w siarczanach . . .	2·0
siarka obojętna	0·15
ogółem kw. fosfor. (P_2O_5) .	3·50
chlorku sodowego . . .	12—15
tlenku sodowego (Na_2O) .	5—8
tlenku potasowego (K_2O) .	3·0
żelaza	poniżej 0·01
wapna (CaO)	0·35
magnezji (MgO)	0·50

ROZDZIAŁ III.

Badanie chemiczne kamyków moczowych.

Kamyki moczowe mogą zawierać kwas moczowy i moczany, ksantynę, cystynę, fibrynę, śluz, szczawian wapniowy, węglan lub fosforan wapniowy, albo fosforan magnezowo-amonowy. Znajomość składu chemicznego tych kamieni często rzuca światło na sposób powstawania ich w ustroju. Ultzmann dzieli kamyki moczowe na dwie grupy: *a)* kamyki z pierwszo-

rzędnym układem, w których rdzeń składa się ze składników wydzielających się z kwaśnych moczów, jak kwasu moczowego, moczanów, cystyny i t. p., *b)* kamyki z układem drugorzędnym, których rdzeń składa się albo ze składników wydzielających się z alkalicznych moczów, jak fosforan lub węglan wapniowy, fosforan magnezowo-amonowy, moczan amonowy, albo z ciał wytwarzających się na skutek patologicznego stanu pęcherza, jak krwi, śluzu i t. p. Pierwsze kamienie wytwarzają się już w nerkach, drugie w pęcherzu.

Najczęściej spotykane kamyki moczowe można zeszeregować w sposób następujący:

a) Kamyki moczanowe. Kamyki te dochodzą często do znacznych rozmiarów i składają się głównie z kwasu moczowego i moczanów, odznaczają się znaczną twardością, mają barwę żółtą lub ciemno brunatno-czerwoną. Powierzchnia ich jest zazwyczaj mało chropowata. Złom tych kamieni odznacza się koncentrycznemi warstwami o różnem zabarwieniu. Kamyki, składające się głównie z moczanu amonowego, są zazwyczaj drobne, mniej twarde.

b) Kamyki szczawianowe. Kamyki te odznaczają się niezwykłą twardością, złom mają krystaliczny, składają się prawie wyłącznie ze szczawianu wapniowego. Rozmiarów są znacznych, powierzchnię mają przeważnie chropowatą, pofałdowaną, a ponieważ często powodują krwotoki, są zabarwione barwnikiem krwi na brunatno-czerwono. Przy ogrzewaniu kamyki szczawianowe wydzielają bezwodnik węglowy na skutek przemiany szczawianu wapniowego naprzód w węglan, a potem w tlenek wapniowy. W kwasie solnym rozpuszczają się łatwo.

c) Kamienie fosforanowe. I te kamyki mogą dochodzić do znacznych rozmiarów; posiadają barwę białą, szarą lub żółtą, powierzchnię mają chropowatą, złom kredowy, twardość nieznaczną. Składają się z mieszaniny węglanów i fosforanów wapnia i magnezu, którym często towarzyszy fosforan magnezowo-amonowy, moczan amonowy lub szczawian wapniowy. Rzadko trafiają się kamienie zawierające wyłącznie fosforan wapniowy lub fosforan magnezowo-amonowy; złom takich kamieni jest krystaliczny.

d) Kamienie węglanowe, zawierające li tylko węglan wapniowy, są u człowieka zjawiskiem rzadkiem, trafiają się na-

tomiast częściej u zwierząt trawożernych. Ogólne własności takich kamieni przypominają kredę.

e) Kamienie cystynowe mają wielkość od rozmiarów fasoli do jaja kurzego. Są następstwem cystynurji i odznaczają się barwą jasno-żółtą. Powierzchnia ich jest gładka, złom najczęściej woskowy, rzadko krystaliczny, twardość bardzo nieznaczna.

f) Kamyki ksantynowe należą do rzadkich, mają barwę jasno-brunatną, dość znaczną twardość, budowę uwarstwowioną.

g) Kamyki cholesterynowe przypominają zewnętrznie cystynowe; spotykano takie, które zawierały 95·88% cholesteryny.

h) Kamyki mieszane zdarzają się dość często, zawierają kwas moczowy, kwas fosforowy, szczawian wapniowy, ksantynę. Zawdzięczają one pochodzenie tej okoliczności, że na osadach moczów kwaśnych, t. j. moczanowych, wydzielały się z chwilą zalkalizowania się moczu fosforany, węglany i t. p.

i) Urostealitami nazwano kamyki lekkie, miękkie i elastyczne, składające się przeważnie z tłuszczów i mydeł wapniowych i magnezowych, a także ciał białkowych, śluzu, fibryny lub ściętej krwi.

Do szczegółowego rozbioru chemicznego kamyków moczowych nadaje się następujący praktyczny schemat podany przez Spaetha[1]).

Próbkę badanego kamienia, ewent. części poszczególnych rozdzielonych mechanicznie warstw, ogrzewa się na blaszce platynowej, przyczem nastąpi albo zupełne spalenie się substancji, albo też tylko nieznaczne, z pozostawieniem dużej pozostałości.

W pierwszym przypadku badany kamień składa się przeważnie albo wyłącznie z ciał organicznych i może zawierać kwas moczowy, moczan amonowy, ksantynę, cystynę, ciała proteinowe, urostealit, indygotynę. Zależnie od tych składników przy ogrzewaniu kamyka zauważyć można następujące zjawiska:

---

[1]) Die chem. und mikroskopische Untersuchung des Harnes, trzecie wydanie, Lipsk 1908.

1. Rozkładowi bez zjawiska palenia się ulegają kamyki zawierające kwas moczowy, moczan amonowy lub ksantynę, przyczem wydzielają się gazy o zapachu kwasu pruskiego.

2. Kamyki zawierające cystynę spalają się płomieniem błękitnawym lub błękitno-zielonym i wydzielają kwas siarkawy.

3. Kamyki palące się płomieniem żółtym i wydzielające zapach palonego rogu zawierają ciała proteinowe. Kamyki takie rozpuszczają się w wodzianie potasowym, a w uzyskanym roztworze kwasy powodują strąt.

4. Kamyki ulegające przy ogrzaniu stopieniu i wydzielające przy dalszem ogrzewaniu zapach szellaku lub benzoesowy, należą do grupy urostealitów; są one rozpuszczalne zarówno w alkaljach jak w eterze.

5. Kamyki wydzielające przy ogrzewaniu parę purpurową, która zgęszcza się na sublimat ciemno-błękitny, rozpuszczalny w chloroformie i kwasie siarkowym, zawierają indygotynę.

Inną porcję badanego kamienia odparowuje się z kwasem azotowym do suchości, a pozostałość zadaje amonjakiem. Jeżeli otrzyma się przytem zabarwienie purpurowo-czerwone (próba mureksydowa) wówczas mamy do czynienia z kwasem moczowym albo z moczanem amonowym. O obecności tego ostatniego przekonujemy się dodatkowo, ogrzewając część kamyka z ługiem potasowym, przyczem w razie obecności moczanu amonowego wydzieli się amonjak.

Jeżeli produkt odparowany z kwasem azotowym nie da z amonjakiem zabarwienia, a wytworzy natomiast z KOH zabarwienie czerwone, wówczas mamy do czynienia z ksantyną.

Jeżeli wreszcie produkt odparowany z kwasem azotowym nie da ani z amonjakiem ani z ługiem zabarwienia, wówczas może być obecna cystyna. W tym przypadku pierwotny kamień rozpuści się, przynajmniej częściowo w amonjaku, a przy powolnem odparowaniu uzyskanego roztworu wykrystalizuje się cystyna w charakterystycznych, sześciobocznych tafelkach.

Kamyki, które przy ogrzewaniu ulegają tylko w nieznacznym stopniu rozkładowi, bada się w sposób następujący: część pierwotnego kamyka ogrzewa się z wodą, sączy i przemywa część nierozpuszczalną gruntownie wrzącą wodą.

Przesącz może zawierać moczany potasowców, moczan wapnia i magnezu, jak również nieco fosforanu amonowo-magnezowego.

Część tego roztworu odparowuje się na blaszce platynowej, a w razie otrzymania dowodu, iż obecne są ciała rozpuszczone, dzieli się pozostały płyn na 4 części. Pierwszą część zadaje się kwasem solnym; w razie obecności kwasu moczowego, wydzielą się po kilku godzinach kryształki, które dadzą próbę mureksydową. Drugą część odparowywa się do sucha, traktuje amonjakiem i sączy. Przesącz zawierać może sole potasowe i sodowe, na które się bada według zwykłych przepisów analitycznych. Na sączku znajdować się może fosforan magnezowo-amonowy; część tego osadu rozpuszcza się w kwasie azotowym i bada molibdenianem amonowym na kwas fosforowy. Trzecią część bada się na potas i amonjak, czwartą wreszcie na wapń i magnez.

Część kamyka nierozpuszczalna w gorącej wodzie może zawierać węglan wapniowy, szczawian wapniowy. fosforan magnezowo-amonowy i wapniowy, a także składniki uorganizowane. Traktuje się ją rozcieńczonym kwasem solnym; w razie burzenia się płynu zawnioskujemy, że były obecne węglany. Płyn sączymy, a przesącz dzielimy na dwie części. Jednę, mniejszą, badamy na amonjak, drugą, większą, alkalizuje się amonjakiem, przyczem powstanie osad, który zawierać może kwas fosforowy, szczawiowy, wapń, magnez, żelazo; osad ten zbiera się na sączku, a przesącz bada na wapń i magnez zwykłemi metodami analitycznemi. Osad zaś, spowodowany przez amonjak, spłókuje się do szklanki i zakwasza kwasem octowym, przyczem nie ulegną rozpuszczeniu fosforan żelazowy lub szczawian wapniowy; rozstrzygnięcie uzyskamy, przepalając nierozpuszczoną część w tyglu i traktując ją kwasem octowym, a uzyskany roztwór szczawianem amonowym. Jeżeli powstanie osad biały, w takim razie zawnioskujemy, że kamyk zawierał szczawian wapniowy. Część zaś zawartości tygla, nierozpuszczalną w kwasie octowym, rozpuszcza się w kwasie solnym i bada po rozcieńczeniu wodą na żelazo, dodając żelazocyjanku potasowego. W razie powstania zabarwienia błękitnego zawnioskujemy, że kamyk zawierał fosforan żelazowy.

Roztwór w kwasie octowym, uzyskany obok ewent. obecnych fosforanu żelazowego i szczawianu wapniowego, bada się szczawianem amonowym na wapń; ewent. utworzony osad szczawianu wapniowego odsącza się po ogrzaniu płynu, a przesącz alkalizuje; w razie utworzenia się w przesączu osadu, kamyk badany zawierał fosforan magnezu lub fosforan wapnia. Część nierozpuszczalna w kwasie solnym może zawierać kwas krzemowy.

Uzupełnienia.

Do str. 9. Według najnowszych wiadomości firma Wainwright i Wratten produkuje obecnie tylko płyty filmowe. Natomiast dobre płyty szklanne ortochromatyczne można sprowadzić od Perutza w Monachjum lub Lumière'a w Paryżu.

Lamp Nernsta obecnie już nie wyrabiają. O ile niema do dyspozycji zapasu przedwojennego, posługiwać się trzeba dostatecznie silnemi lampami żarowemi. W Anglji polecają t. zw. lampy Pointolitowe na $^1/_2$ watta.

Do str. 27. Nowsze pomiary[1]) wykazały, że można zaniechać oznaczania efektywnej absorbcji przyrządu zapomocą płytki szklannej o znanym spółczynniku absorbcji. Spółczynnik n we wzorze Schwarzschilda w warunkach stosowania sektora Hilgera można uważać z wielkiem przybliżeniem = 1. Zatem:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{t^1}{t}$$

czyli że stosunek rozwarć sektorów dostatecznie ściśle wyraża stosunek natężenia pierwotnego światła do absorbowanego. Fakt ten upraszcza nadzwyczaj stosowanie metody Hilgera.

Do str. 113. Opisany bieg rozbioru chemicznego jakościowego niewątpliwie z reguły wystarczy w badaniach w zakresie badań fizjologiczno-chemicznych. Mogą się wyjątkowo zdarzyć więcej skomplikowane przypadki, zwłaszcza gdy się ma do czynienia z ciałami nierozpuszczalnemi, dla których „bieg" roz-

---

[1]) Howe i Gibson. Phys. Rev. (Ser. 2) **10**, 767 (1901). Gibson, M'Nicholas, Tyndal i Frehafer: Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 440. 1922. Washington.

bioru podany nie wystarczy. Uwagi następujące opis poprzedni uzupełnią.

1. Nierozpuszczalne połączenia chlorowców, przyczem w grę wchodzą tylko połączenia srebra, traktuje się po stopieniu masy kwasem siarkowym rozcieńczonym i dodaje kawałek cynku tak, aby ze stopem był w kontakcie. Po pewnym czasie odlewa się płyn, który będzie zawierać obok siarczanu cynku kwas uprzednio związany ze srebrem i bada na kwasy jak opisano w rozdziale o wykrywaniu anjonów (str. 118). Pozostałość przemywa się wodą a następnie rozpuszcza się w kw. azotowym, odsącza od ewent. części nierozpuszczalnych jak krzemianów, siarczanów i bada na srebro.

2. Nierozpuszczalne siarczany jak $BaSO_4$, $PbSO_4$ stapia się z sodą (4—5 części sody na 1 substancji badanej) kalcynowaną w tyglu. Stop wyciąga się ciepłą wodą, która rozpuści siarczan sodowy; pozostałość składającą się z węglanów rozpuszcza się w kwasie azotowym lub solnym i bada płyn dalej, jak na str. 113 opisano.

Krzemiany też w tych warunkach ulegają rozkładowi, krzem znajdzie się w wodnym roztworze w postaci krzemianu sodowego. Kwas solny do płynu dodany spowoduje wydzielenie kwasu krzemowego w postaci galarety, która przy odparowaniu kwaśnego płynu do sucha przemieni się w nierozpuszczalny bezwodnik krzemowy. Suchą pozostałość zwilża się kwasem solnym stężonym, dodaje gorącej wody i sączy. Na sączku pozostanie kwas krzemowy, który po przepaleniu badać można zapomocą fluorowodoru. Pod wpływem tego ostatniego SiO_2 przemienia się w SiF_4 łatwo rozpuszczalny i lotny. Można też SiO_2 stopić w tygielku platynowym z K_2CO_3, stop rozpuścić w małej ilości wody, zakwasić kw. siarkowym, odparować i słabo wyprażyć w celu wydzielenia kwasu krzemowego. Po ochłodzeniu dodaje się trzykrotną mniej więcej ilość CaF_2, nieco magnezytu i tyle stężonego kw. siarkowego, aby otrzymać cienki płyn, miesza platynowym drutem i przykrywa pokrywą, na której od strony wewnętrznej umieszczono kroplę wody i obserwuje ją od czasu do czasu. Zmętnienie wody będzie dowodem obecności krzemu, gdyż SiH_4 w zetknięciu z wodą wydziela kw. krzemowy.

3. Kwas metacynowy rozpuszcza się łatwo przy trakto-

waniu małą ilością stężonego kwasu solnego, a potem dużą ilością zimnej wody.

4. Nierozpuszczalne połączenia chromu stapia się z sodą z małym dodatkiem saletry. Powstają łatwo rozpuszczalne chromiany.

5. Nierozpuszczalne kompleksowe związki cyjanowe rozkładają się przy gotowaniu z ługiem sodowym. Otrzymany roztwór bada się na metale jak opisano na str. 113. Rozkład rozpuszczalnych kompleksowych związków cyjanowych uskutecznia się przez ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym.

Tych kilka przykładów wystarczy, aby zorjentować się jak należy postąpić z ciałami nierozpuszczalnemi. Wszystkiego oczywiście przewidzieć nie można i analityk nieraz spotkać się może z zagadką, która jednak zawsze się da rozwiązać, o ile podstawowe odczyny analityczne są dostatecznie poznane.

Do str. 116. Jeżeli przesącz od metali grupy siarkowodorowej zawiera kwas fosforowy, to bieg rozbioru opisany należy zmodyfikować. Na obecność tego kwasu bada się najlepiej małą próbkę molibdenianem amonowym; jeżeli przy słabem ogrzaniu z tym odczynnikiem powstanie żółty osad, obecność kwasu fosforowego, jest udowodniona. Wówczas główną część przesączu odparowuje się do sucha, dodaje 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego paruje znów do sucha i powtarza tę operację jeszcze raz. Następnie rozpuszcza się pozostałość w wodzie zakwaszonej kw. azotowym i dodaje 5 cm^3 roztworu fosforanu amonowego (6 gr. tej soli w 100 cm^3 wody). Teraz dodaje się amonjaku tyle, aby powstający osad znów się powoli rozpuścił. Do tego bardzo słabo kwaśnego płynu dodaje się 3 cm^3 7%-go kwasu solnego i ogrzewa do wrzenia. Do wrzącego płynu dodaje się 3 cm^3 świeżo przygotowanego roztworu czterochlorku cynowego (5 gr. $SnCl_4 + 8H_2O$ w 5 cm^3 wody), gotuje krótki czas, sączy małą próbkę i bada ją molibdenianem amonowym na kwas fosforowy. Jeżeli próba wypadnie ujemnie sączy się całość, jeżeli nie, dodać trzeba jeszcze nieco $SnCl_4$. Na sączku pozostanie związek kw. fosforowego z cyną, a w przesączu metale, na które się bada dalej według opisu na str. 116.

Do str. 150. Mniej wprawnym można zalecić nastawianie miana kameleonu zamiast kw. szczawiowym, szczawianem sodowym (Sörensen), który dostarczany jest przez firmę Kahlbauma w Berlinie w stanie wielkiej czystości. Sól ta nie jest hygroskopijna i krystalizuje się bez wody. Kupny preparat należy jednak wysuszyć w 100^0 i przechowywać w eksykatorze. W celu nastawienia miana kameleonu odważa się dokładnie pewną ilość szczawianu, rozpuszcza w 200 cm^3 wody o 70^0, dodaje 20 cm^3 dwunormalnego kwasu siarkowego i miareczkuje nadmanganianem aż wystąpi czerwone zabarwienie.

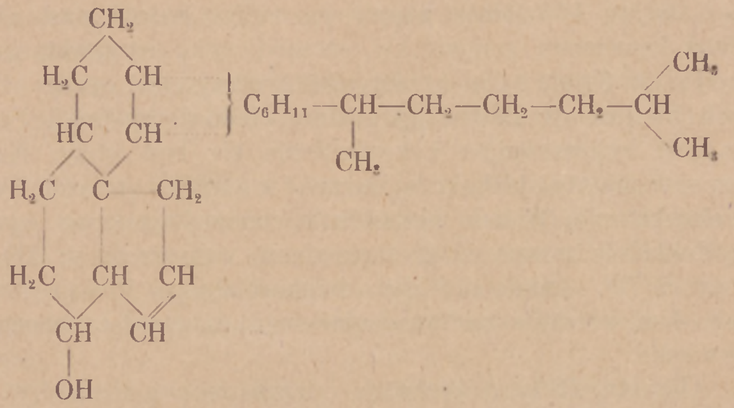
Do str. 186. Aczkolwiek odczyn moczu może być dokładnie oznaczony jedynie zapomocą indykatorowej lub elektrometrycznej metody, to jednak miareczkowanie moczu bywa jeszcze dla orjentacji stosowane. Polecają zamiast metody Naegeli'ego w ostatnich czasach sposób Moritza-Folina. 10 cm^3 moczu zadaje się 4 cm^3 $^n/_2$ roztworu szczawianu sodowego. Wapń ulega wydzieleniu w postaci szczawianu wapnia; do płynu niesączonego dodaje się 15 cm^3 nasyconego roztworu soli kuchennej i miareczkuje $^n/_{10}$ roztworem NaOH w obecności fenoloftaleinu. Punkt końcowy atoli nie da się wyznaczyć tak ostro jak przy miareczkowaniu czystego kwasu. Folin sądzi, że punkt obojętny da się lepiej zauważyć jeżeli do 25 cm^3 moczu dodą się 20 cm^3 sproszkowanego obojętnego szczawianu potasowego, miesza przez 2 minuty i miareczkuje ługiem.

Jeżeli mocz wykazuje wydzielone fosforany, to należy je przed miareczkowaniem rozpuścić, dodając określoną ilość $^n/_{10}$ kwasu solnego. Ilość tę trzeba następnie odjąć od ilości użytego ługu.

Do str. 192. Należy skorygować, że odczynniki Heppera są: kwas szczawiowy półnormalny zawierający w 1 litrze 75 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Półnormalny roztwór kameleonu ma zawierać w litrze 40 gr. kryst. kw. fosforowego.

Do str. 330. Najnowszy [1]) wzór cholesteryny jest następujący:

[1]) Windaus. Z. f. physiol. Ch. 130, 113 (1923).



Orłowski[1]) poddał znane metody oznaczania cholesteryny we krwi szczegółowej krytyce. Być może, że wyniki tej pracy dadzą się też spożytkować w sprawie wykrywania i oznaczania cholesteryny w moczu.

Do str. 376. Zamiast dwuchromianu potasowego Folin zaleca obecnie stosowanie standartowego roztworu kreatyniny w postaci jej związku z chlorkiem cynkowym. W litrze rozpuszcza się 1·6106 związku kreatyniny. 1 cm^3 tego płynu odpowiada 1 mg. kreatyniny.

Do str. 389. Bang uważa sprawę alantoiny w moczu człowieka za niewystarczająco wyjaśnioną.

Do str. 421. Do bardzo wrażliwych odczynów tryptofanu zaliczyć trzeba odczyn Voisneta[2]). Ciało to daje fioletowe zabarwienie pod wpływem śladów aldehydu mrówkowego, w obecności stężonego kwasu solnego, zawierającego nieco kwasu azotawego. Na 2 cm^3 roztworu tryptofanu, lub białka zawierającego go, daje się kroplę $2^1/_2\%$-wej formaliny, 15 cm^3 stężonego kwasu solnego, 10 kropli 0·05% $NaNO_2$ i znów 5 cm^3 stężonego kwasu solnego.

Do str. 443. Ostrego rozdziału pomiędzy peptonami i polipeptydami niema. Peptony dają zawsze odczyn biuretowy, polipeptydy nie wszystkie, dwupeptydy nie dają go wcale. Z reguły odczyn występuje tem silniej, im więcej cząsteczek

---

[1]) Rozpr. Akad. Nauk Lekarskich 1923.

[2]) Por. Fürth. Bioch. Z. **109**, 103 (1920); **109**, 124, 153 (1920); **116** 224 (1921).

i więcej różnorodnych kojarzy się w długi łańcuch. Dopiero cztery cząsteczki aminooctowego kwasu skojarzone z sobą wytwarzają polipeptyd dający odczyn biuretowy. Zauważono też, że barwa występuje silniej, gdy grupa karbonowa jest zesteryfikowana.

Do str. 452. Poglądy na kw. oksyproteinowy uległy w ostatnich czasach zmianie. Według Edlbachera[1]) kwas ten nie stoi w żadnym związku z białkiem lecz jest pochodną mocznika.

Do str. 474. Według Weissa[2]) barwniki melaninowe mają dwojakie pochodzenie. Jeden z nich jest produktem przemiany urochromogenu (por. str. 537), a drugi jest pochodną pyrokatechiny.

---

[1]) Z. f. physiol. Ch. **120**, 71 (1922); **127**, 186 (1923); **131**, 175 (1923).

[2]) Neuere Harnuntersuchungsmethoden und ihre klinische Bedeutung. Berlin 1922.

INDEKS.

(Liczby oznaczają strony).

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

S.

Ważniejsze błędy.

Str. 184 wiersz 19-ty od dołu zamiast fenoloftaleing czytaj fenoloftaleinu.
Str. 206 „ 1-szy od dołu we wzorze zamiast O ma być C.
Str. 281 „ 19-ty od góry zamiast „wapniowego“ czytaj amonowego.
Str. 283 w tytule zamiast H czytaj II.
Str. 289 wiersz 2-gi od dołu zamiast glikoza czytaj glikogen.
Str. 375 „ 6-ty od dołu zamiast wydziela czytaj wykrywa.
Str. 399. W odsyłaczu [1]) ma być str. 401.

Linje helowe

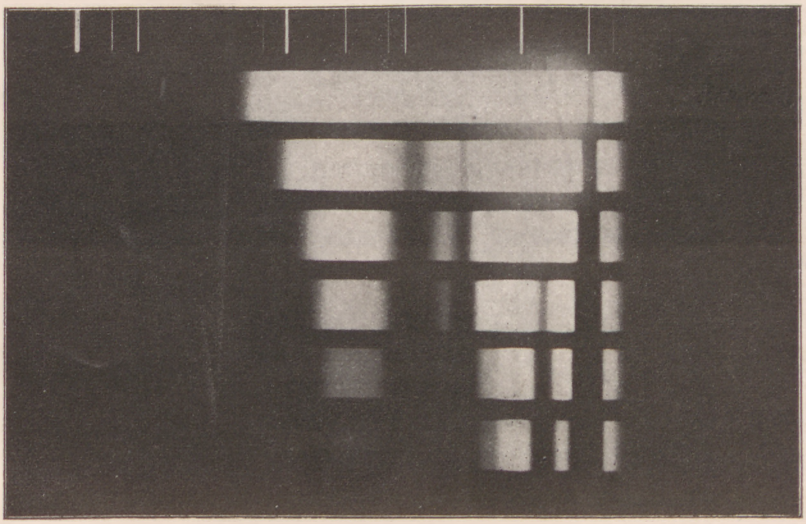


Fig. 1.

Neochlorofilan

Linje miedziowe

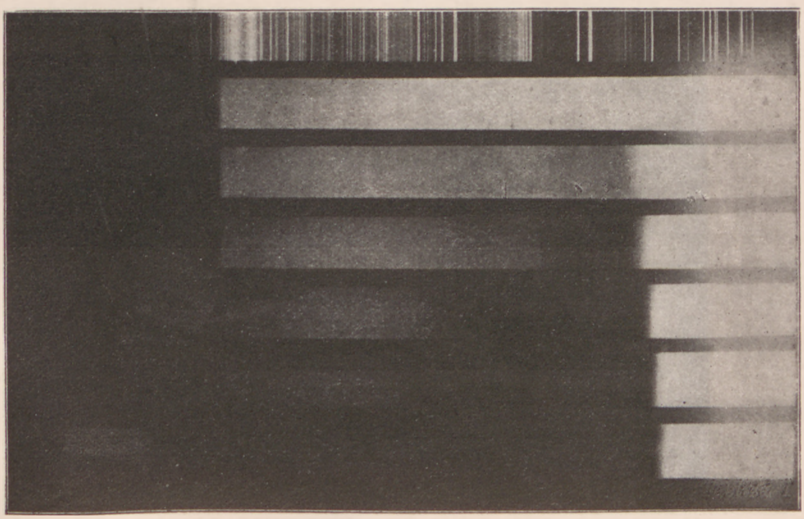


Fig. 2.

Neochlorofilan

Linje helowe

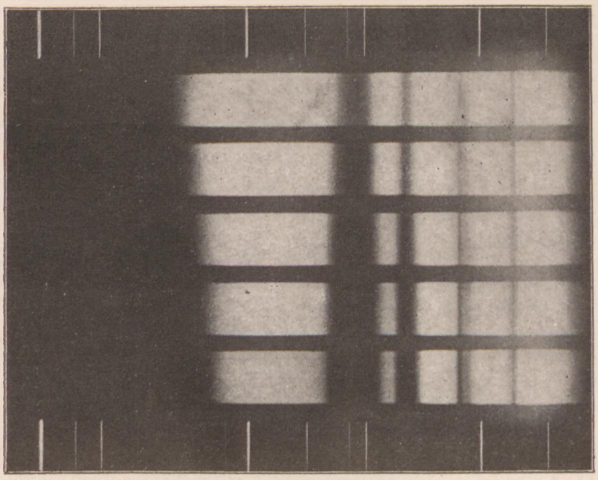


Fig 1.

Mezoporfiryna

Linje helowe

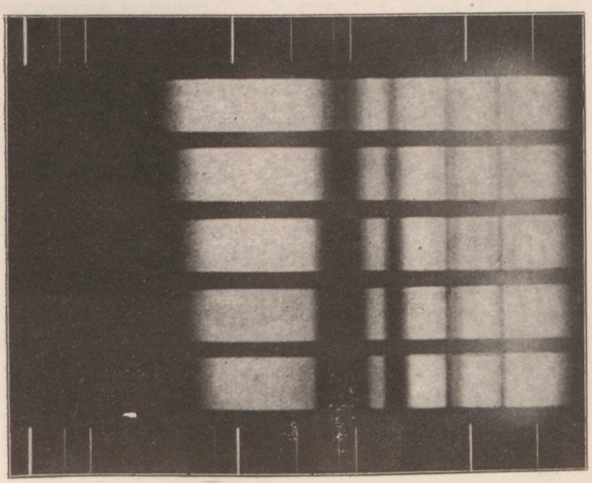
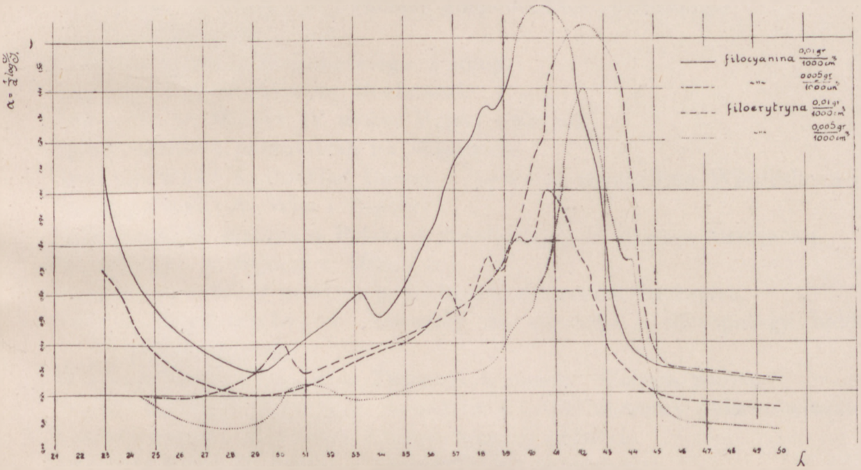


Fig. 2.

α-Filoporfiryna


filocyanina 0,01 gr / 1000 cm³
0,005 gr / 1000 cm³
filoerytryna 0,01 gr / 1000 cm³
0,005 gr / 1000 cm³
λ

Morawski K. Andrzej Patrycy Nidecki. 1·2
Morawski K. Schyłek literatury rzymskiej. 0·9
Niemcewicza J. U. Pamiętniki, wyd. A. Kurpiel. 0·9
Nitsch K. Monografje polskich cech gwarowych, 2 zeszyty. 0.6
Otwinowski K. Dzieła X. Piotra Skargi. 2·4
Pisma polityczne z czasów rokoszu Zebrzydowskiego, wyd. J. Czubek, 3 tomy. 3·6
Pisma polityczne z czasów pierwszego bezkrólewia, wyd. J. Czubek. 3·—
Poezja Filomatów. Wyd. J. Czubek, 2 tomy. 4·—
Polskie instruktarze ekonomiczne z XVII i XVIII w. wyd. S. Pawlik. 1·2
Potkański K. Pisma pośmiertne, Tom I. 3·—
Regestra thelonei aquatici Wladislaviensis saeculi XVI, wyd. St. Kutrzeba i F. Duda. 3·—
Rutkowski J. Klucz Brzozowski. 0·6
Rybarski R. Wartość wymienna. 0·72
Rybarski R. Nauka o podmiocie gospodarstwa społecznego. 0·75
Rej M. Zwierciadło, 2 tomy. 2·5
Smolka S. Polityka Lubeckiego, 2 tomy. 2·4
Szpotański St. Maurycy Mochnacki. 0·7
Sobieski W. Henryk IV wobec Polski i Szwecji. 0·9
Sprawozdanie z poszukiwań na Węgrzech. 1·2
Szelągowski A. Rozkład Rzeszy i Polska za panowania Władysława IV 0·9
Szelągowski A. Wici i Topory. 0·9
Skibiński M. Europa a Polska w dobie wojny o sukcesję austrjacką. 2·4
Strzelecki A. Sejm z r. 1605. 1·5
Tarnawski W. O polskich przekładach dramatów Szekspira. 0·6
Talko-Hryncewicz J. Materjały do etnologji i antropologji ludów Azji środkowej. 0·3
Wojciechowski K. »Pan Tadeusz« a romans Waltera Scotta. 0·72
Wędkiewicz S. Przyczynki do charakterystyki narzeczy południowo-włoskich. 0·54
Zachorowski St. Rozwój i ustrój kapituł polskich. 0·7
Zachorowski St. Studja z historji prawa kościelnego. 0·7
Zachorowski St. Jakób biskup płocki. 0·5

Podręczniki
wydane przez Polską Akademję Umiejętności.

Serja I.

Encyklopedja polska: Historja polityczna Polski. Część II	8·—
Gramatyka języka polskiego, wyd. zbiorowe.	7·—
Morawski K. Zarys literatury rzymskiej.	1·8
Rubczyński W. Zarys etyki.	2·4
Witkowski St. Historjografja grecka (*w druku*).	
Wróblewski St. Zarys wykładu prawa rzymskiego. Prawo rzeczowe.	1·2

Serja II.

Bochenek A. Anatomja człowieka, tom I, broszur.	3·—
Bochenek A. Anatomja człowieka, Tom I, oprawn.	3·60
Bochenek A. Anatomja człowieka, tom II, broszur.	3·—
Bochenek A. Anatomja człowieka, tom II, oprawn.	3·6
Bochenek A. Anatomja człowieka, tom III, broszur.	2·1
Anatomja człowieka, tom IV, praca zbiorowa (*w druku*).	
Marchlewski L. Podręcznik do ćwiczeń chemiczno-fizjologicznych	20·—
Maziarski St. Podręcznik do ćwiczeń histologicznych.	4·5
Rudzki M. Astronomja teoretyczna, 2 tomy.	2·4
Zaremba St. Zarys pierwszych zasad liczb całkowitych.	0·9